

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTÉ DES SCIENCES

**ANALYSE VIBRATIONNELLE
DE MOLECULES DU TYPE
 C_2O_2XY**

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Guy FLEURY

Ingénieur E. N. S. I. C.

Licencié ès Sciences Physiques

Pharmacien

JURY : MM. J. RÉGNIER

Président

J. SALVINIEN

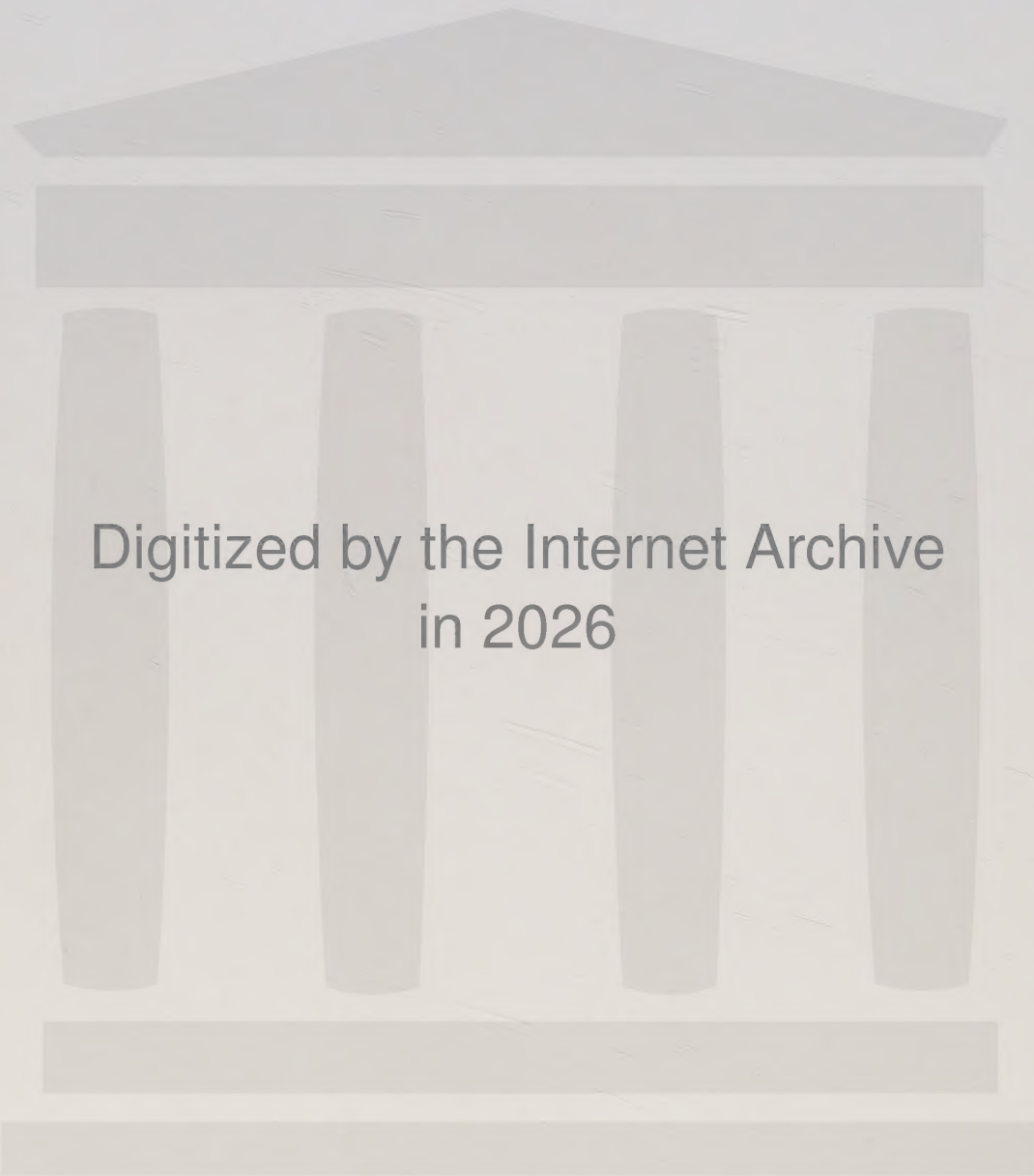
R. GAUFRÈS

J. BARRIOL

V. TABACIK

} Assesseurs

JUILLET 1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548307_0016

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

**ANALYSE VIBRATIONNELLE
DE MOLECULES DU TYPE
 C_2O_2XY**

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Guy FLEURY

Ingénieur E. N. S. I. C.

Licencié ès Sciences Physiques

Pharmacien

JURY : MM. J. RÉGNIER

Président

J. SALVINIEN

R. GAUFRÈS

J. BARRIOL

V. TABACIK

} Assesseurs

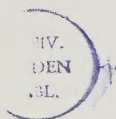
JUILLET 1970

UNIVERSITE DE MONTPELLIER
FACULTE DES SCIENCES

ANALYSE VIBRATIONNELLE
DE MOLECULES DU TYPE
 C_2O_2XY

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur en Sciences Physiques



GUY PEURVY

né le 10 Mars 1942 à...

Présentée par le Docteur...

Président	MM. J. HENRI
Assesseurs	MM. J. SAUVAGE
	R. GATTE
	J. BARTOL
	V. TABAC

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

Liste des Professeurs

Année 1969-1970

Doyen P. DUMONTET
Assesseurs Ch. SAUVAGE - M. MAURIN
Doyen honoraire P. MATHIAS

Professeurs honoraires

R. JACQUES	J. SOULAS
M. CASTERAS	G. DENISOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOURET

Secrétaire Général E. SIAU

Professeurs Titulaires

M. MOUSSERON	Chimie Organique
J.P. ROIG	Physique
P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Melle O. TUZET	Zoologie
G. COUCHET	Mécanique Supérieure
J. SALVINIEN	Chimie-Physique
Melle A.M. VERGNOUX	Physique
J. AVIAS	Géologie
P. VIELES	Chimie
J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U. P.)
E. KAHANE	Chimie Biologique
J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
B. CHARLES	Mathématiques Pures
J. MOTTE	Biologie Végétale
R. JOUTY	Physique
P. DUMONTET	Physique
R. LEGENDRE	Zoologie
I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
A. CASADEVALL	Chimie Organique
B. PISTOULET	Physique
Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
J. ROBIN	Physique
A. POTIER	Laboratoire des Acides Minéraux
R. LAFONT	Physique

	R. JACQUIER	Chimie
	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
	J. REGNIER	Chimie
Mme	J. CHARLES	Mathématiques
	P. CAILLON	Physique
	J. ROUZAUD	Chimie
	Ch. SAUVAGE	Botanique
	H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
Mme	G. VERNET	Biologie Animale
	L. CECCHI	Physique
	H. ANDRILLAT	Astronomie
	M. SAVELLI	Physique
	M. MATTAUER	Géologie
	L. EUZET	Zoologie
	C. DELOUPY	Physique
	L. GRAMBAST	Botanique
	A. BONNET	Botanique
	G. LAMATY	Chimie
	R. MARTY	Psychophysiologie

Professeurs sans chaire

Mme	M.L. DE POUQUES	Botanique (C.S.U. P.)
	P. MURAUOUR	Géophysique Appliquée
	G. TOURNE	Chimie
	J. REMY	Géologie
	P. DEMANGEON	Géologie
Mme	S. ROBIN	Physique
Mme	Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U. P.)
	E. GROUBERT	Physique
Mme	H. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique
	F. PROUST	Géologie
Melle	A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U. P.)
	A. BASSOMPIERRE	Physique
	M. MAURIN	Chimie
	N. ROBY	Mathématiques
Mme	N. PARIS	Physiologie Végétale
	J. PARIS	Zoologie

R. GAUFRES
J. SOULIER
G. BOUGNOT
R. LENEL

Chimie
Chimie (C.S.U. P.)
Physique
Biologie Animale

Professeurs Associés

E. AKUTOWICZ
A. MICALI
C. VAGO
K. KOHLER

Mathématiques
Mathématiques
Biologie Animale
Biochimie

Maîtres de Conférences

P. MOLINO
Y. GUITTON
G. BOMBRE
C. PUISSEUR
P. VIALLET
J.M. MORETTI
L. THALER
J. LEGRAND
M. ROUZEYRE
P. SABATIER
Ch. CASTAING
J.D. BAYLE
Mme M. HAKIM
R. HAKIM
M. BAUSSET
G. LOUPIAS
G. MASCHERPA
C. GOUT
R. JONARD
F. LAPSCHE
C. COMBES
B. BRUN
M. DENIZOT
L. KAISER
L. GIRAL

Mathématiques
Physiologie Végétale (C.S.U. P.)
Physique (C.S.U. P.)
Biologie Animale (C.S.U. P.)
Chimie (C.S.U. P.)
Chimie
Géologie
Physiologie Animale
Physique
Mathématiques
Mathématiques
Physiologie Animale
Mathématiques
Mathématiques (C.S.U. P.)
Mathématiques
Chimie
Physique
Botanique
Physique
Zoologie (C.S.U. P.)
Chimie Physique
Biologie Végétale
Physique (C.S.U. P.)
Chimie

Maître de Conférences associés

Y. CORMARY

Géologie

Chargés d'enseignement

M. LEFRANC

Mathématiques

R. MARTY

Mathématiques

INSTITUT UNIVERSITAIRE DE TECHNOLOGIE

Maîtres de Conférences

M. CANO

Physique

M. FILLARD

Physique

M. GARCIA

Métallurgie - Génie Mécanique

J.P. TRILLES

Biologie

G. BORDURE

Physique

L. LASSABATERE

Electricité - Electronique

G. LECOY

Génie Electrique

Chargé d'enseignement

M. ESCOUFIER

Mathématiques

à Edith

à Emmanuel

à toute ma famille

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Industrielle Pharmaceutique de la Faculté de Pharmacie de Montpellier. Je remercie Mademoiselle le Professeur BARDET d'avoir bien voulu m'y accueillir.

Monsieur le Professeur BARRIOL m'a initié à la Chimie Physique et a guidé mes premiers pas de chercheur. Si son autorité scientifique et l'intérêt qu'il a porté à mes recherches m'ont permis de mener à bien ce travail, je dois beaucoup à sa compréhension et à sa bonté que j'ai très souvent sollicitées. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance.

Monsieur le Professeur REGNIER me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Quelles que soient les circonstances, il a su me prodiguer les encouragements et les conseils précieux qui m'ont permis de surmonter d'énormes difficultés. Qu'il soit assuré de mes remerciements et de ma profonde reconnaissance pour les suggestions et les critiques dont il m'a fait bénéficier.

Messieurs SALVINIEN et GAUFRES, tous deux Professeurs à la Faculté, ont accepté de juger ce travail. C'est non seulement un honneur pour moi, mais aussi un témoignage de confiance pour lesquels je leur suis reconnaissant.

J'ai plus spécialement collaboré avec Monsieur TABACIK, Chargé de Recherches au C.N.R.S. Tout au long de ces années, il m'a prodigué en permanence encouragements et conseils précieux. Je suis heureux de lui exprimer mes très sincères remerciements pour l'aide constante et amicale qu'il m'a apportée, ainsi que pour sa contribution effective dans la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I - CALCUL DES FREQUENCES CONNAISSANT L'ENERGIE POTENTIELLE ET LA GEOMETRIE : PROBLEME SECULAIRE.

- p. 4 . Introduction
- p. 5 . I-1 - Méthode employée.
- p. 10 . I-2 - Unités choisies.
- p. 14 . I-3 - Calcul des coordonnées cartésiennes.
- p. 16 . I-4 - Construction de la matrice B_R .
- p. 19 . I-5 - Construction de la matrice F_R .
- p. 20 . I-6 - Méthode de diagonalisation.
- . I-7 - Description des modes fondamentaux.

CHAPITRE II - PROBLEME SECULAIRE INVERSE.

- p. 25 . Introduction : Enoncé du problème.
- p. 27 . II-1 - Méthode itérative de raffinement par le calcul du Jacobien.
- p. 29 . II-2 - Méthode utilisant la matrice des contraintes.
- p. 32 . II-3 - Méthode retenue
 - a) description des anomalies rencontrées au cours de raffinement.
 - b) amélioration du raffinement par la méthode dite des "damped least square" id est "moindres carres amortis".

CHAPITRE III - GEOMETRIE DES MOLECULES DU TYPE C_2O_2XY : CONSEQUENCES.

- p. 39 . III-1 - Analyse bibliographique.
- p. 43 . III-2 - Symétrie moléculaire, activité des vibrations fondamentales.
- p. 46 . III-3 - Caractéristiques cinématiques.
 - 3.1 Structure des enveloppes rotatoires.
 - 3.2 Propriétés de la fonction potentielle.

CHAPITRE IV - ETUDE DES HALOGENURES D'OXALYLE (X=Y=F,Cl,Br).

p.53 Introduction.

p. 54. IV-1 - Règle isotopique complète.

p. 55. IV-2 - Application au chlorure et fluorure d'oxalyle.

p. 60. IV-3 - Analyse par coordonnées normales des fluorure et chlorure d'oxalyle.

3-1 . Fonction potentielle de convergence.

3-2 . Attribution.

3-3 . Conclusions.

p. 71. IV-4 - Cas du bromure d'oxalyle.

CHAPITRE V - ETUDE DU GLYOXAL. (X=Y=H)

Introduction.

p. 77. V-1 - Attribution des spectres de vibration.

p. 79. V-2 - Analyse par coordonnées normales : mouvements plans.

p. 85. V-3 - Mouvements hors du plan .

p. 88. V-4 - Discussion du champ de force obtenu.

. V-5 - Conclusions.

CHAPITRE VI - ETUDE DE L'ACIDE OXALIQUE (X=Y=OH).

p.93 Introduction.

p. 95. VI-1 - Partie théorique.

1.1 Symétrie des modes fondamentaux : analyse dans les coordonnées internes.

1.2 Enveloppe rotatoire des bandes de vibration rotation.

1.3 Calcul à priori des fréquences et des modes de vibrations fondamentaux.

p.102. VI-2 - Partie expérimentale.

2.1 Préparation et propriétés des produits.

2.2 Spectres de vibration.

en absorption .

en diffusion.

p.105. VI-3 - Spectres de la molécule libre.

3.1 Attribution du spectre: description des modes.

3.2 Essais de raffinement.

- p. 113 .VI-4 - Molécule dans le cristal: étude de l'eau de cristallisation.
- 4.1 Structure cristalline : types de liaison H
 - 4.2 Attribution des bandes aux vibrations fondamentales dans le cristal.
 - 4.3 Relations entre la géométrie du cristal et la position des bandes ν_{OH}
- p. 122 . VI-5 - Conclusions.

CHAPITRE VII - ETUDE DE L'ACIDE GLYOXYLIQUE (X=H; Y=OH)

- p. 123 Introduction.
- p. 125 . VII-1 - Partie théorique.
- 1.1 Symétrie dans les modes fondamentaux: analyse dans les coordonnées internes.
 - 1.2 Structures moléculaires et enveloppes rotatoires des bandes de vibration.
 - 1.3 Calcul à priori des fréquences et des modes de vibration fondamentaux.
- p. 131 . VII-2 - Partie expérimentale.
- 2.1 Préparation et propriétés des produits.
 - 2.2 Spectres de vibration.
- p. 137 . VII-3 - Attribution et discussion.
- 3.1 Attribution.
 - 3.2 Spectres de vibration de la molécule hydratée en solution.
- p. 140 . VII-4 - Conclusions.

CHAPITRE VIII - ETUDE DE L'ION OXALATE (X=Y=O⁻)

- p. 141 Introduction.
- p. 142 . VIII-1 - Analyse des travaux antérieurs.
- p. 142 . VIII-2 - Résultats expérimentaux sur l'ion libre.
- p. 145 . VIII-3 - Attribution des bandes aux vibrations fondamentales
- Classe A_1 et B_1 .
 - Classe B_2 - Analyse de la résonnance de Fermi.
- p. 151 . VIII-4 - Analyse par coordonnées normales.
- p. 152 . VIII-5 - Discussion du champ de force obtenu.
- p. 155 . VIII-6 - Etude des spectres du cristal.
- Résultats expérimentaux.

- Structure des sels dans le cristal.
- Attribution des spectres de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Attribution des spectres de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

p. 162 . VIII-7 - Conclusions.

CHAPITRE IX - PROPRIETES DES MOLECULES DU TYPE $\text{C}_2\text{O}_2\text{XY}$:

p. 165 .IX-1 - Corrélations trouvées dans les spectres de vibration.

p. 166 .IX-2 - Propriétés de la fonction potentielle.

- Discussion des constantes de force K_{cc}

- Discussion des constantes $K_{\text{c=O}}$

- Constantes d'interaction.

p. 170 .IX-3 - Structure moléculaire et caractères de liaison.

.IX-4 - Conclusions.

CHAPITRE X - CONCLUSIONS .

APPENDICE I -

p. 177 . Résonance de Fermi.

APPENDICE II -

FONCTIONS THERMODYNAMIQUES .

- . - Principe.

- . - Calcul des fonctions thermodynamiques de la série étudiée.

TABLE DES FIGURES

II-1	Organigramme du programme RAFF	38
IV-1	Règle isotopique complète de BRODERSEN	56
IV-2	Règle des sommes pour le chlorure et fluorure d'oxalyle	61
V-1	Règle des sommes pour le glyoxal et le butadiène	81
VI-1	Différentes formes d'acide oxalique	
VI-2	Spectre i.r. à l'état vapeur	103
VI-3	Spectre i.r. de $C_2O_4H_2$ dans KBr	103
VI-4	Spectre i.r. de la solution aqueuse de $C_2O_4H_2$	104
VI-5	Spectre Raman de $C_2O_4D_2$ dans D_2O	104
VI-6	Correspondance des fréquences calculées et observées	106
VI-7	Vue perspective de $\alpha C_2O_4H_2, 2H_2O$ le long de l'axe b	115
VI-8	Géométrie de la molécule d'eau dans le cristal	118
VII-1	Différentes structures possibles pour l'acide glyoxylique	124
VII-2	Correspondance des fréquences calculées et observées	132
VII-3	Spectre i.r. à l'état vapeur	134
VII-4	Spectre i.r. de la solution chloroformique	135
VII-5	Spectre i.r. de l'acide glyoxylique dans KBr	135
VII-6	Spectre Raman de l'acide glyoxylique OH	136
VII-7	Spectre Raman de l'acide glyoxylique OD	136
VIII-1	Spectre i.r. des solutions aqueuses d'oxalate	143
VIII-2	Spectre i.r. dans KBr de $K_2C_2O_4, H_2O$	144
VIII-3	Spectre i.r. dans KBr de $(NH_4)_2C_2O_4, H_2O$	144
VIII-4	Spectre Raman de la solution aqueuse	146
VIII-5	Spectre Raman d'un monocristal de $(NH_4)_2C_2O_4, H_2O$	158
VIII-6	Maille cristalline des sels d'ammonium et de potassium	159
IX-1	Valeurs de K_{CC} dans le champ Urey-Bradley	167
IX-2	Représentation de K_{CC} et K_{CO}	172

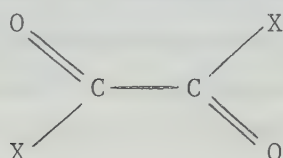
"Il ne fait aucun doute que les études futures des spectres de vibration accroîtront de façon considérable notre connaissance des structures moléculaires".

G. HERZBERG

Vol. II, p. 369

I N T R O D U C T I O N

Les composés α dicarboxylés du type



ont en général une structure plane et une configuration trans où la liaison C - C est anormalement longue de l'ordre de 1,54 Å.

Or cette configuration rappelle celle du butadiène ou celle du dia-cétyl où la longueur de la liaison C - C n'est que de 1,47 Å.

Quels renseignements peut-on tirer de l'étude vibrationnelle de tels composés ?

Le spectre de vibration permet d'accéder à la structure moléculaire grâce à l'introduction arbitraire du potentiel intramoléculaire. Les constantes de force qui le caractérisent ne sont pas des données immédiates de l'expérience, mais peuvent être déduites des fréquences caractéristiques de la molécule.

Le présent travail concerne essentiellement l'attribution des fréquences observées et la recherche des fonctions potentielles convenables pour les molécules du type COX - COX.

L'interprétation des spectres de vibrations de ces molécules, constituées de deux groupements COX très voisins, présente certaines difficultés inhérentes à la série. L'interaction des deux groupements COX se traduit par des couplages cinématiques et dynamiques importants : de plus la présence

d'atomes lourds rend inefficace des substitutions isotopiques qui faciliteraient l'attribution.

Dans les spectres de vibration de composés monocarbonylés, la bande située entre 1600 et 1900 cm^{-1} , attribuée à la vibration de valence du carbonyle a toujours retenu l'attention. Sa forte intensité, sa position relativement constante dans divers composés organiques en avaient fait un critère de caractérisation. De nombreux auteurs avaient proposé des correlations entre sa position et la structure électronique du carbonyle. Mais, dès 1960, OVEREND et SCHERER¹³⁵ soulignent le danger d'une telle correlation concernant les fréquences : dans la série du phosgène X_2CO ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) ils montrent que la même valeur de la constante de force $K_{\text{C=O}}$ reproduit les positions très différentes de la bande $\nu_{\text{C=O}}$ (1929 et 1828 cm^{-1} respectivement). BRATOZ,²³ par une analyse vibrationnelle et un calcul d'énergie électronique montre que, en dépit des variations importantes de $K_{\text{C=O}}$ (de 10 à $11\text{ mdyne/\AA}$), la fréquence du carbonyle reste constante pour l'acétone (1738 cm^{-1}), l'acétaldéhyde (1743 cm^{-1}) et la formaldéhyde (1744 cm^{-1}). Une analyse par coordonnées normales des spectres de vibration est indispensable.

Après avoir présenté l'appareil mathématique utilisé dans l'analyse des spectres de vibration et dans le calcul du champ de force, nous analysons les spectres de vibration que nous avons déterminés et ceux décrits par d'autres auteurs. Les résultats obtenus permettent d'avancer quelques conclusions concernant la structure de molécule du type $\text{C}_2\text{O}_2\text{XY}$.

Le chapitre I expose les méthodes de calcul des spectres de vibration à partir de la géométrie et de l'énergie potentielle supposée connue. Ce calcul "à priori" constitue un moyen d'orientation dans les spectres de vibration et facilite l'attribution.

Dans le chapitre II, les méthodes de calcul du champ de force à partir d'une attribution établie au préalable et d'une géométrie connue sont données. Un tel problème présente des solutions multiples. Pour pallier cette difficulté il est nécessaire d'introduire des contraintes basées sur la nature des molécules étudiées.

Afin de formuler ces contraintes, nous avons étudié la géométrie de ces molécules et déduit un modèle de champ de force approprié. Cette étude constitue le chapitre III dans lequel nous présentons également certaines propriétés déduites de la géométrie qui facilitent l'interprétation des spectres (activité des modes, structure des enveloppes de rotation).

Les chapitres IV à VIII comportent l'application de l'appareil mathématique décrit précédemment à une série de molécules.

L'étude des halogénures d'oxalyle (chapitre IV) et du glyoxal (chapitre V) est effectuée à partir de résultats expérimentaux antérieurs. Par application de la règle de BRODERSEN nous avons pu modifier ou confirmer les attributions proposées. Nous avons ensuite déterminé un champ de force et précisé le caractère des modes vibratoires.

Les chapitres suivants présentent les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour les spectres de vibration des molécules libres d'acide oxalique (chapitre VI), d'acide glyoxylique (chapitre VII) et de l'ion oxalate (chapitre VIII). Pour chacune de ces molécules, nous donnons l'attribution des bandes aux vibrations fondamentales ainsi que la description des modes. L'attribution de spectres des molécules libres nous permet l'interprétation des spectres des molécules dans un monocristal à partir de nos propres résultats expérimentaux (cas de l'oxalate d'ammonium chapitre VIII) ou de modifier et compléter celle proposée par d'autres auteurs (acide oxalique chapitre VI). Dans le cas de l'acide glyoxylique (chapitre VII), l'étude théorique et expérimentale des enveloppes rotatoires nous conduit à proposer une structure moléculaire.

Nous analysons les champs de force obtenus en vue d'expliquer les propriétés structurales dans le chapitre IX.

Enfin, en appendice, nous donnons les fonctions thermodynamiques de ces molécules calculées à partir des fréquences fondamentales, à différentes températures.

C H A P I T R E - I -

CALCUL DES FREQUENCES CONNAISSANT L'ENERGIE POTENTIELLE ET LA GEOMETRIE : PROBLEME SECLAIRE

Au IX^e Congrès de Spectroscopie Moléculaire, à Madrid, en 1967, CALIFANO ³¹ souligna l'influence positive des analyses par coordonnées normales sur l'attitude des spectroscopistes. Citons-le :

"Des concepts utilisés de façon courante il y a seulement quelques années sont aujourd'hui complètement abandonnés. Par exemple, la description des modes de vibration en termes de vibration de groupe tels que vibration de valence, vibration de déformation angulaire, etc..., est de plus en plus remplacée par une distribution d'énergie potentielle. Les tentatives d'attribution, si fréquentes autrefois, sont remplacées par une prédiction à priori du spectre grâce à un transfert de champ de force qui, sans être dépourvu de danger est certainement d'une fiabilité supérieure de plusieurs ordres de grandeur".

Ce chapitre est consacré aux méthodes de calcul des fréquences fondamentales et des modes associés (valeurs propres et vecteurs propres de l'équation séculaire du problème vibrationnel) à partir de données cinématiques et dynamiques connues.

La résolution de ce problème se fait en deux étapes :

- la première d'ordre analytique consiste à formuler les éléments matriciels de l'hamiltonien vibrationnel

- la seconde d'ordre numérique consiste à chiffrer ces valeurs.

L'hamiltonien vibrationnel peut être exprimé sous forme de produit de deux matrices.

La première (G) est la matrice inverse de l'énergie cinétique dont les éléments sont uniquement fonction des masses et de la géométrie (données cinématiques).

La seconde (F), matrice d'énergie potentielle, est uniquement fonction de grandeurs dynamiques (constantes de force).

Etant donné la nature scalaire de ces énergies, les matrices correspondantes sont symétriques. Cependant, leur produit, donc l'hamiltonien, ne l'est pas. On s'efforcera par un choix de coordonnées appropriées et de changements de base, à symétriser ce produit avant diagonalisation. L'hamiltonien exprimé dans un espace cartésien quelconque sera de dimension $3N$ pour une molécule à N atomes. Six des valeurs propres correspondant aux translations et rotation d'ensemble seront nulles (conditions d'ECKART). On peut donc éliminer d'emblée ces racines nulles et travailler dans un espace à $3N-6$ dimension, espace dit des "coordonnées internes". Cependant les $(3N-6)^2$ éléments de l'équation déterminante ne seront pas tous indépendants lorsque la molécule possède des éléments de symétrie ; dans ce cas par le choix d'une base convenable (dit des "coordonnées de symétrie") le nombre d'éléments sera encore réduit. Nous décrivons ces diverses méthodes dans le premier paragraphe.

Le nombre élevé des éléments de matrices G et F, leur complexité analytique, nous ont conduit à confier leur construction à un ordinateur à l'aide d'un système de codification dont les principes sont décrits dans la littérature 135, 138, 151.

Les paragraphes I-4 et I-5 donnent les principes de cette construction ; elle nécessite la connaissance des coordonnées cartésiennes atomiques dont la précision régit les valeurs numériques de tous les éléments du problème. Nous avons mis au point un programme qui permet d'obtenir ces coordonnées avec une très grande précision (paragraphe I-3).

I-1- METHODE EMPLOYEE -

Nous avons appliqué le traitement par coordonnées normales sous forme matricielle 181.

Choisissons un espace vectoriel approprié.

Soit $\mathbf{Y}$ un vecteur colonne exprimé par rapport à la base de cet espace, soit $\mathbf{Y}'$ le vecteur ligne transposé.

Dans un premier stade nous construisons la matrice d'énergie cinétique G_y^{-1} et la matrice d'énergie potentielle F_y définies par

$$2T = \mathbf{Y}' G_y^{-1} \mathbf{Y}$$

$$2V = \mathbf{Y}' \mathbf{F}_y \mathbf{Y}$$

Le stade suivant consiste à diagonaliser $\mathbf{G}_y \mathbf{F}_y$ par la transformation

$$\mathbf{Y} = \mathbf{L}_y \mathbf{Q}$$

Nous obtenons ainsi la matrice diagonale Λ telle que

$$\mathbf{L}_y' \mathbf{G}_y \mathbf{F}_y \mathbf{L}_y = \Lambda$$

$\mathbf{Q}$ est le vecteur de coordonnées normales tel que $\mathbf{G}_Q$ soit une matrice unitaire et $\mathbf{F}_Q$ une matrice diagonale.

Le i° élément diagonal de $\Lambda(\lambda_i)$ est le paramètre de la i° fréquence :

Le i° nombre d'onde ν_i est donné par

$$\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \nu_i^2$$

La i° coordonnée normale Q_i est

$$Q_i = A_i \sin (2\pi c \nu_i t + \delta)$$

Le mode correspondant est donné par les éléments de la i° colonne de $\mathbf{L}_y$ normalisée par :

$$\mathbf{L}_y \mathbf{L}_y' = \mathbf{G}_y$$

Les deux espaces vectoriels les plus employés sont :

- celui des coordonnées cartésiennes
- celui des coordonnées internes.

Soit $\mathbf{X}$ le vecteur colonne de coordonnées cartésiennes et soit $\mathbf{X}'$ le vecteur ligne transposé.

$$\mathbf{X}' = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$$

et l'énergie cinétique

$$2T = \sum_{i=1}^n m_i (\dot{\Delta x}_i^2 + \dot{\Delta y}_i^2 + \dot{\Delta z}_i^2) = \dot{\mathbf{X}}' \mathbf{M} \dot{\mathbf{X}}$$

Dans cet espace $\mathbf{G}_X = \mathbf{M}^{-1}$, $\mathbf{M}$ étant la matrice diagonale des masses.

Il peut être intéressant de définir le vecteur colonne des coordonnées cartésiennes pondérées $\mathbf{X}_M$ ou le vecteur de coordonnées de symétrie cartésiennes pondérées $\mathbf{X}_{SM}$ définis par

$$\mathbf{X}_M = M^{1/2} \mathbf{X}$$

$$\mathbf{X}_{SM} = U_X \mathbf{X}_M$$

U_X est une matrice orthonormale représentant la symétrie de la molécule.
L'énergie cinétique est :

$$2T = \dot{\mathbf{X}}_M' \dot{\mathbf{X}}_M = \dot{\mathbf{X}}_{XM}' \dot{\mathbf{X}}_{SM}$$

La matrice d'énergie cinétique est alors la matrice unité : $G_{SM}^{-1} = E$
Soit $\mathbf{R}$ le vecteur colonne des coordonnées internes, soit $\mathbf{R}'$ le vecteur ligne transposé.

$$\mathbf{R}' = (R_1, R_2 \dots)$$

R_i désigne une variation infinitésimale des longueurs de liaisons, d'angle de liaisons, d'angle de mouvement hors du plan, de torsion¹⁸⁷.

L'énergie potentielle s'exprime par :

$$2V = \sum_i f_{ii} R_i^2 + 2 \sum_{i < j} f_{ij} R_i R_j = \mathbf{R}' F_R \mathbf{R}$$

On utilise également fréquemment le vecteur $\mathbf{S}$ des coordonnées de symétrie interne défini par

$$\mathbf{S} = U \mathbf{R}$$

U est alors une matrice orthonormale représentant les propriétés de symétrie de la molécule.

A ce stade nous avons donc défini cinq espaces vectoriels dont les coordonnées sont :

- (1) coordonnées internes (vecteur $\mathbf{R}$)
- (2) coordonnées internes de symétrie (vecteur $\mathbf{S}$)
- (3) coordonnées cartésiennes (vecteur $\mathbf{X}$)
- (4) coordonnées cartésiennes pondérées (vecteur $\mathbf{X}_M$)
- (5) coordonnées de symétrie cartésiennes pondérées (vecteur $\mathbf{X}_{SM}$)

Soit B_R la matrice de transformation donnant le vecteur de coordonnées internes R à partir de celui des coordonnées cartésiennes

$$R = B_R X$$

Les matrices de transformation pour les autres vecteurs de coordonnées sont donnés par :

$$S = B_S X$$

$$R = B_{RM} X_M$$

$$S = B_{SM} X_M$$

$$R = B_{RSM} X_{SM}$$

où

$$B_S = U B_R$$

$$B_{RM} = B_R M^{-1/2}$$

$$B_{SM} = B_S M^{-1/2}$$

$$B_{RSM} = B_{RM} U' X$$

Les matrices d'énergie potentielle et cinétique correspondantes sont données par les équations suivantes :

$$G_R = B_{RM} B'_{RM}$$

$$G_S = B_{SM} B'_{SM}$$

$$G_{XM} = E$$

$$G_{XSM} = E$$

$$F_S = U F_R U'$$

$$F_{XM} = B'_{RM} F_R B_{RM}$$

$$F_{XSM} = B'_{RSM} F_R B_{RSM}$$

Les matrices $G_R F_R$, $G_S F_S$, F_{XM} ou F_{XSM} sont alors diagonalisées et on obtient ainsi la matrice diagonale des valeurs propres Λ et les matrices des modes normaux L_R , L_S , L_{XM} ou L_{XSM} .

$$R = L_R Q$$

$$S = L_S Q$$

$$L'_R G_R F_R L_R = \Lambda_R$$

$$L'_S G_S F_S L_S = \Lambda_S$$

$$\mathbf{x}_M = \mathbf{L}_{XM} \mathbf{Q}$$

$$\mathbf{L}'_{XM} \mathbf{F}_{XM} \mathbf{L}_{XM} = \mathbf{\Lambda}_{XM}$$

$$\mathbf{x}_{SM} = \mathbf{L}_{XSM} \mathbf{Q}$$

$$\mathbf{L}'_{XSM} \mathbf{F}_{XSM} \mathbf{L}_{XSM} = \mathbf{\Lambda}_{XSM}$$

Le nombre de degrés de liberté vibratoire est $f = 3n - 6$ pour une molécule non linéaire et $3n - 5$ pour une molécule linéaire (n étant le nombre d'atomes de la molécule).

Si le nombre de coordonnées internes n_R est plus grand que f , alors $\mathbf{\Lambda}_R$ comprend $n_R - f$ éléments diagonaux nuls.

Soit n_S le nombre de coordonnées de symétrie en général $n_S = f$ sauf en cas de redondance ⁶⁶.

Si on choisit d'exprimer l'équation séculaire dans l'espace des coordonnées internes, c'est à dire si le vecteur de coordonnées est $\mathbf{R}$ ou $\mathbf{S}$, $\mathbf{GF}$ est une matrice non symétrique et la diagonalisation se fait en deux temps :

- $\mathbf{G}$ est d'abord diagonalisée ce qui donne la matrice des valeurs propres $\mathbf{\Lambda}_G$ et des vecteurs propres $\mathbf{L}_G$ telles que

$$\mathbf{L}'_G \mathbf{G} \mathbf{L}_G = \mathbf{\Lambda}_G$$

On définit alors la matrice de transformation $\mathbf{L}_G^\circ$ telle que

$$\mathbf{L}_G^\circ = \mathbf{L}_G \mathbf{\Lambda}_G^{-1/2}$$

qui transforme la matrice $\mathbf{G}$ en une matrice unité

$$\mathbf{L}_G^{\circ'} \mathbf{G} \mathbf{L}_G^\circ = \mathbf{E}$$

- Dans un deuxième temps la matrice $\mathbf{F}$ est transformée par $\mathbf{L}_G^\circ$ en une matrice symétrique $\mathbf{F}_c$

$$\mathbf{F}_c = \mathbf{L}_G^{\circ'} \mathbf{F} \mathbf{L}_G^\circ$$

cette matrice $\mathbf{F}_c$ diagonalisée donne les matrices des valeurs propres $\mathbf{\Lambda}_c$ et des vecteurs propres $\mathbf{L}_c$ telles que

$$\mathbf{L}_c' \mathbf{F}_c \mathbf{L}_c = \mathbf{\Lambda}_c$$

$\mathbf{\Lambda}$ et $\mathbf{L}$ caractéristiques de $\mathbf{GF}$ sont alors

$$\mathbf{\Lambda} = \mathbf{\Lambda}_c$$

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_G^\circ \mathbf{L}_c^\circ$$

Au contraire si on travaille dans un espace cartésien où les vecteurs sont $\mathbf{X}_M$ ou $\mathbf{X}_{SM}$, la matrice GF est alors symétrique et est diagonalisable en une seule étape.

I-2- UNITES CHOISIES -

Les coordonnées cartésiennes et distances interatomiques sont exprimées en Å, les angles de liaison et les angles diedres en degrés, les masses en unités atomiques et les nombres d'onde en cm^{-1} .

Les éléments du vecteur $\mathbf{X}$ sont donnés en Å, les éléments des vecteurs $\mathbf{Q}$ et $\mathbf{X}_M$ en $(\text{unités atomiques})^{1/2} \text{ Å}$.

Parmi les éléments des vecteurs $\mathbf{R}$ et $\mathbf{S}$ on exprimera

- les coordonnées de valence Δr_i en Å
- les déformations angulaires $\Delta \alpha_i$ (c'est à dire aussi bien les variations d'angle de liaison que les variations de torsion ou d'angles hors du plan) en radian.

En ce qui concerne les termes de la matrice F_R les termes en

$\Delta r_i \cdot \Delta r_j$ seront donnés en m dyne/Å

$\Delta r_i \cdot \Delta \alpha_j$ seront donnés en m dyne/rad

$\Delta \alpha_i \cdot \Delta \alpha_j$ seront donnés en m dyne Å/rad²

Ainsi les nombres d'ondes ν_i seront calculés par :

$$\nu_i = (N_A \cdot 12 \cdot 10^5 / m_C)^{1/2} / (2\pi c) \cdot \lambda_i^{1/2} = 1\,302,23 \lambda_i^{1/2}$$

avec $m_C = 12,01115 \text{ u.m.a.}$

I-3- CALCUL DES COORDONNEES PRINCIPALES -

Afin de construire les matrices B_R , B_{RM} et F_R nous avons besoin de connaître les coordonnées de tous les atomes de la molécule, nous nous servons d'un programme mis au point dans le but d'étudier les enveloppes des bandes de rotation-vibration qui donne les coordonnées dans le référentiel principal d'inertie 169, 170.

Plusieurs méthodes ont été décrites dans la littérature afin d'obtenir le même résultat 42, 81, 82, 173, 154, 60, 148, cependant, à notre connaissance, à l'exception des trois dernières, ces méthodes ne sont pas

adaptées au calcul sur ordinateur, de plus elles nécessitent toutes un choix préalable des coordonnées internes et quelques-unes, des données d'entrée telles que les coordonnées de torsion ou certains angles dièdres. Nous avons été amenés à mettre au point un programme qui n'exige que les données géométriques usuelles.

Les données géométriques les plus couramment citées dans la littérature sont :

- (1) r_i les distances interatomiques
- (2) α_i les angles de liaison
- (3) τ_i les angles dièdres

Les angles hors du plan θ_i formés par trois liaisons aboutissant au même atome sont rarement donnés. Cette grandeur est superflue, car elle peut être déduite de (1) et (2).

A partir de ces données nous menons les calculs comme suit :

Phase I -

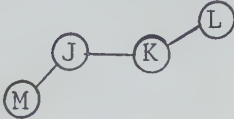
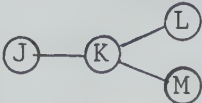
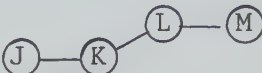
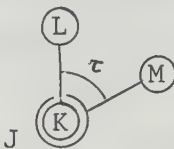
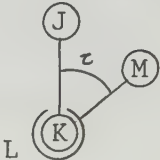
Trois atomes non alignés J, K, L définissent un référentiel actuel direct (X, Y, Z). L'un de ces référentiels (J_1, K_1, L_1) est choisi comme base et appelé référentiel de laboratoire (x, y, z).

Par rapport à un référentiel actuel on situe un quatrième atome (noté M) de trois façons différentes possibles. On peut montrer que toute configuration peut être décomposée en l'une de ces trois configurations élémentaires données dans le tableau I-1.

.../...

TABEAU I-1

CONFIGURATION DE BASE

Configuration			
numéro de configuration	3	5	7
formules de position	$X_M = f_X^3(r_M, (KJM), \tau)$ $Y_M = f_Y^3(r_M, (KJM), \tau)$ $Z_M = f_Z^3(r_M, (KLM), \tau)$	$X_M = f_M^5(r_M, (JKM), (LKM))$ $Y_M = f_Y^5(r_M, (JKM), (LKM))$ $Z_M = f_Z^5(r_M, (JKM), (LKM))$	$X_M = f_X^7(r_M, (KLM), \tau)$ $Y_M = f_Y^7(r_M, (KLM), \tau)$ $Z_M = f_Z^7(r_M, (KLM), \tau)$
données particulières		signe de Z_M	

(JKM) symbolise l'angle formé par les droites JK et KM

$f_X^3 \dots$ symbole d'un type de fonction.

Phase II -

Les coordonnées (x_i, y_i, z_i) de l'atome i dans le référentiel de laboratoire sont déduites des coordonnées dans le référentiel actuel par

$$\begin{vmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{vmatrix} \text{ laboratoire} = \begin{vmatrix} \text{Matrice} \\ \text{de} \\ \text{transformation} \end{vmatrix} \text{ x } \begin{vmatrix} X_i \\ Y_i \\ Z_i \end{vmatrix} \text{ actuels}$$

ceci pour tout $i \in (1, n)$

Phase III -

On en déduit le centre de gravité de la molécule, origine d'un référentiel qui permet de construire le tenseur d'inertie dont les valeurs propres donnent les moments principaux d'inertie (I_A, I_B, I_C) et les vecteurs propres donnent accès aux coordonnées principales.

Il se peut toutefois que la méthode précédente ne soit pas satisfaisante.

Une légère imprécision sur les longueurs de liaison ou les angles de valence peut entraîner par exemple que :

- pour une molécule cyclique il en résulte une légère distorsion et que le cycle ne se referme pas exactement.
- pour une molécule symétrique les conditions de symétrie ne soient pas respectées.

Cette difficulté sera tournée

- par une étude préalable du choix du référentiel de laboratoire et de la précision des paramètres structuraux
- par l'introduction d'atomes en surnombre, atomes fictifs de masse nulle (donc sans effet sur le centre de gravité et le tenseur d'inertie) qui permettront de vérifier l'exactitude des coordonnées calculées.

Cette méthode a permis de garantir les valeurs numériques des coordonnées principales à 10^{-6} Å près pour le cyclohexane dans ses trois conformations chaise, bateau et bateau croisé en admettant que les données structurales présentent une précision du même ordre de grandeur ou supérieur.

Le programme correspondant, baptisé "INERTIE" a été déposé à PERKIN ELMER'S PROGRAM EXCHANGE LIBRARY ; il fournit en option la séparation des enveloppes des bandes de vibration-rotation.

I-4- CONSTRUCTION DE LA MATRICE B_R -

Les éléments de la matrice B_R sont calculés à l'aide des vecteurs S de Wilson¹⁸¹.

Un vecteur S noté σ est défini par :

$$\sigma = [\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n]$$

avec $(\sigma_j(i))_x = (B_R)_{i, 3j-2}$

$$(\sigma_j(i))_y = (B_R)_{i, 3j-1}$$

$$(\sigma_j(i))_z = (B_R)_{i, 3j}$$

i étant le numéro de la coordonnée interne considérée

j étant le numéro de l'atome mis en jeu.

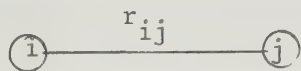
Les vecteurs unitaires des liaisons $\vec{e}_{ij}$ sont exprimés par

$$\vec{e}_{ij} = ((x_j - x_i) \vec{i} + (y_j - y_i) \vec{j} + (z_j - z_i) \vec{k}) / r_{ij}$$

r_{ij} désignant la distance entre les atomes i et j et $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ les vecteurs unitaires de la base orthonormale.

Nous distinguerons cinq types de coordonnées internes

Type 1 : coordonnée de valence Δr_{ij}



Les vecteurs S sont $\sigma_i = -\vec{e}_{ij}$
 $\sigma_j = \vec{e}_{ij}$

Type 2 : coordonnées de déformation angulaire $\Delta \alpha_{ijk}$



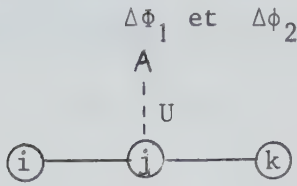
Les vecteurs S pour les atomes i, j, k sont

$$\sigma_i = (\cos \alpha_{ijk} \vec{e}_{ji} - \vec{e}_{jk}) / r_{ij} \sin \alpha_{ijk}$$

$$\sigma_j = (\cos \alpha_{ijk} \vec{e}_{jk} - \vec{e}_{ji}) / r_{jk} \sin \alpha_{ijk}$$

$$\sigma_k = -(\sigma_i + \sigma_j)$$

Type 3 : Paire orthogonale de déformation angulaire pour 3 atomes alignés :



Soit $\vec{U}$ un vecteur unitaire d'origine A perpendiculaire à la droite ijk
Soit $\vec{UP}$ un vecteur unitaire normal au plan A i j k

$$\vec{UP} = \vec{e}_{jk} \times \vec{U}$$

Les vecteurs S sont donnés par

$$\sigma_i(\Delta\phi_1) = -\vec{U}/r_{ij}$$

$$\sigma_k(\Delta\phi_1) = -\vec{U}/r_{jk}$$

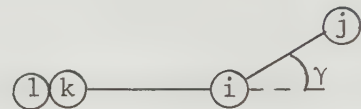
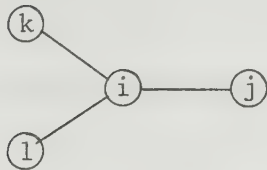
$$\sigma_j(\Delta\phi_1) = -(\sigma_i(\Delta\phi_1) + \sigma_k(\Delta\phi_2))$$

$$\sigma_i(\Delta\phi_2) = -\vec{UP}/r_{ij}$$

$$\sigma_k(\Delta\phi_2) = -\vec{UP}/r_{jk}$$

$$\sigma_j = -(\sigma_i(\Delta\phi_2) + \sigma_k(\Delta\phi_2))$$

Type 4 : Coordonnée de déformation hors du plan $\Delta\gamma$



Les vecteurs S sont pour les atomes j, k, l et i sont :

$$\sigma_j = (\vec{e}_{ik} \times \vec{e}_{il})/r_{ij}$$

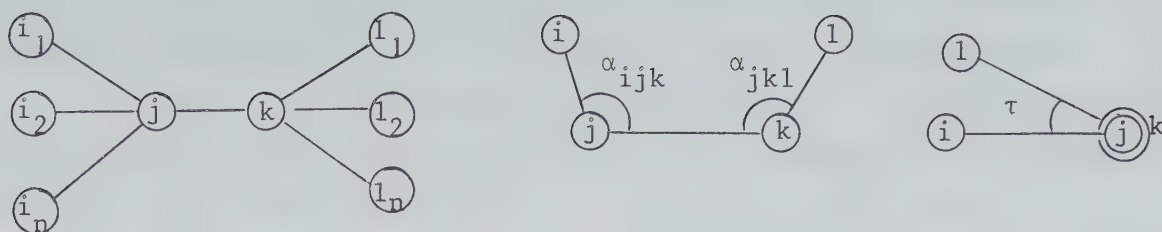
$$\sigma_k = (\vec{e}_{il} \times \vec{e}_{ij})/r_{ik}$$

$$\sigma_l = (\vec{e}_{ij} \times \vec{e}_{ik})/r_{il}$$

$$\sigma_i = -(\sigma_j + \sigma_k + \sigma_l)$$

Type 5 : Coordonnée de torsion $\Delta\tau_{jk}$ ¹²⁵

$$\Delta\tau_{jk} = (\Delta\tau_{i_1 j k l_1} + \Delta\tau_{i_1 j k l_2} + \dots + \Delta\tau_{i_m j k l_n})/mn$$



- Figure 6 -

Les vecteurs S pour les atomes ijl et k sont :

$$\begin{aligned}\sigma_i &= -(\vec{e}_{ij} \times \vec{e}_{jk})/r_{ij} \sin^2 \alpha_{ijk} \\ \sigma_j &= (r_{jk} - r_{ij} \cos \alpha_{ijk}) (\vec{e}_{ij} \times \vec{e}_{jk})/r_{jk} r_{ij} \sin^2 \alpha_{ijk} \\ &\quad - \cos \alpha_{jkl} (\vec{e}_{jk} \times \vec{e}_{kl})/r_{jk} \sin^2 \alpha_{jkl} \\ \sigma_l &= (\vec{e}_{jk} \times \vec{e}_{kl})/r_{kl} \sin^2 \alpha_{jkl} \\ \sigma_k &= -(\sigma_i + \sigma_j + \sigma_l)\end{aligned}$$

I-5- CONSTRUCTION DE LA MATRICE ENERGIE POTENTIELLE F -

L'expression de l'énergie potentielle dans le champ de valence le plus général (noté G.V.F.F. par les Anglo-Saxons) conduit à une matrice F symétrique, comportant $n(n+1)/2$ constantes de force pour une molécule caractérisée par n fréquences fondamentales.

Ce champ ne pourra être utilisé que pour de petites molécules et, à la rigueur, si le nombre d'atomes constitutifs est supérieur à trois pour des molécules de très haute symétrie pour lesquelles on connaît les constantes de Coriolis ou de distorsion centrifuge.

Aussi, dans le cas où l'on envisage d'analyser des molécules assez grandes et de symétrie réduite, même si on dispose de données isotopiques, on doit se limiter à des modèles physiques (aboutissant à des champs de force simplifiés) dont les plus fréquemment utilisés sont :

- le modèle d'Urey-Bradley tenant compte d'interaction du type Van du Waals entre des atomes qui ne sont pas liés par des liaisons chimiques

- un modèle de champ de valence simplifié dérivé du G.V.F.F. en considérant pour nulles certaines constantes de forces non diagonales; ce champ présente quelques difficultés quant à l'interprétation physique des constantes de force non diagonales retenues.

- enfin divers modèles basés sur des changements des propriétés de liaison comme les orbitales de valence, les interactions des électrons, des énergies de résonance ou des orbitales hybrides.^{101, 113, 124}

Notre choix s'est porté sur le champ d'Urey Bradley pour les raisons suivantes :

- Il nécessite un nombre réduit de paramètres pour obtenir une description complète de l'énergie potentielle¹⁶¹.

- Ce champ ne contient pas de termes non diagonaux de façon explicite, ces termes figurent implicitement dans les interactions entre les atomes non liés. Ces interactions ont un sens physique plus apparent que des termes mixtes et simplifient les corrélations entre molécules analogues.

- Les travaux de cette dernière décade ont démontré a posteriori la validité générale de ce type de champ de force.

Ce champ peut en fait être considéré mathématiquement comme un champ G.V.F.F. dans lequel on impose des contraintes entre certains termes non diagonaux ; les uns étant nuls a priori, les autres étant reliés par des équations linéaires.

Considérons l'énergie potentielle dans le champ d'Urey Bradley¹⁶¹

$$2V = \sum_i [2K'_i r_i \Delta r_i + K_i (\Delta r_i)^2] \\ + \sum_{i < j} [2H'_{ij} r_o \Delta \alpha_{ij} + H_{ij} (r_o \Delta \alpha_{ij})^2] \\ + \sum_{i < j} [2F'_{ij} q_{ij} \Delta q_{ij} + F_{ij} (\Delta q_{ij})^2]$$

V est fonction des coordonnées internes Δr_i , $\Delta \alpha_{ij}$ et Δq_{ij} (variation de distance des atomes non liés).

Après suppression des coordonnées de redondance Δq_{ij} et établissement des conditions d'équilibre (les termes linéaires s'annulent) l'énergie potentielle est fonction de variables qui peuvent être indépendantes ou non (dans ce cas certaines redondances cycliques ou locales ont été conservées)⁴⁷.

L'énergie potentielle est alors une forme quadratique des coordonnées internes R telles que :

$$2V = R' F R$$

Les éléments de la matrice F sont des fonctions linéaires des constantes de force d'Urey Bradley ϕ_k telles que

$$F_{ij} = \sum_k a_{ij}^k \phi_k$$

relation qui sous forme matricielle définit une matrice des contraintes Z (cf. chapitre II) telle que

$$F = Z \phi$$

Nous avons mis au point un programme qui effectue automatiquement le calcul des éléments de la matrice Z à partir des coordonnées cartésiennes des atomes et des coordonnées internes choisies ^{135, 138}.

Pour décrire brièvement la construction de la matrice Z nous devons préciser certaines particularités du champ d'Urey Bradley.

L'énergie potentielle 2V est exprimée en fonction de Δr_i , $\Delta \alpha_{ij}$ et Δq_{ij} , qui ne sont pas indépendants, la conditions d'équilibre sur un paramètre v qui s'écrit $\delta v = 0$ n'implique pas nécessairement $\partial v / \partial r_i = 0$. Si la coordonnée de redondance Δq_{ij} est éliminée par une substitution telle que :

$$\begin{aligned} \Delta q_{ij} = & s_{ij}(\Delta r_i) + s_{ji}(\Delta r_j) + (t_{ij} t_{ji})^{1/2} (r_j/r_i)^{1/2} (r_i \Delta \alpha_{ij}) \\ & + 1/2 q_{ij} \left\{ t_{ij}^2 (\Delta r_i)^2 + t_{ji}^2 (\Delta r_j)^2 - s_{ij} s_{ji} (r_j/r_i) (r_i \Delta \alpha_{ij})^2 \right. \\ & - 2t_{ij} t_{ji} (\Delta r_i \Delta r_j) + 2t_{ij} s_{ji} (r_j/r_i) (\Delta r_j r_i \Delta \alpha_{ij}) \\ & \left. + 2t_{ji} s_{ij} (\Delta r_i r_i \Delta \alpha_{ij}) \right\} \end{aligned}$$

expression dans laquelle $s_{ij} = (r_i - r_j \cos \alpha_{ij})/q_{ij}$

$$t_{ij} = (r_j \sin \alpha_{ij})/q_{ij}$$

en remplaçant dans 2V Δq_{ij} par cette valeur, 2V est alors exprimé uniquement en fonction des coordonnées internes, mais on introduit les F_{ij}^1 dans les coefficients des termes quadratique, on obtient pour les différents éléments de la matrice Z les expressions suivantes :

Contribution à l'élément de $F = Z \Phi$	Elément de la matrice Z	Elément de la matrice Φ
$(\Delta r_i, \Delta r_i)$	1	K_i
$\Delta \alpha_{ij}, \Delta \alpha_{ij}$	$r_i r_j$	H_{ij}
$(\Delta r_i, \Delta r_i)$	$s_{ij}^2 - 0,1 t_{ij}^2$	F_{ij}
$(\Delta r_i, \Delta r_j)$	$s_{ij} s_{ji} + 0,1 t_{ij} t_{ji}$	(avec $F' = -F/10$)
$(\Delta r_i, \Delta \alpha_{ij})$	$s_{ij} (t_{ij} t_{ji} r_i r_j)^{1/2} - 0,1 t_{ij} s_{ji} r_j$	
$(\Delta r_j, \Delta r_j)$	$s_{ji}^2 - 0,1 t_{ji}^2$	
$(\Delta r_j, \Delta \alpha_{ij})$	$s_{ji} (t_{ij} t_{ji} r_i r_j)^{1/2} - 0,1 t_{ji} s_{ij} r_i$	
$(\Delta \alpha_{ij}, \Delta \alpha_{ij})$	$t_{ij} t_{ji} r_i r_j + 0,1 s_{ij} s_{ji} r_i r_j$	

Il est intéressant de remarquer que si, au lieu du champ d'Urey Bradley, on voulait exprimer F dans un champ de valence, Φ serait le vecteur des constantes de force de valence et tous les Z_{ijh} égaux à l'unité.

I-6- DIAGONALISATION D'UNE MATRICE REELLE SYMETRIQUE -

Les fréquences de vibration sont les valeurs propres d'une matrice réelle symétrique (F_c). Nous avons besoin également des vecteurs propres (L) afin d'obtenir les coordonnées normales (Q_i).

La nécessité d'obtenir les vecteurs propres nous oblige à choisir la méthode itérative la plus rapide donnant la meilleure précision tant sur les vecteurs que sur les valeurs propres.

Les méthodes classiques les plus employées sont :

- La méthode de SEIDEL ¹⁵⁵ mise au point pour résoudre un système d'équation linéaire.
- La méthode de BOYS ²¹ qui en dérive et utilise un algorithme de diagonalisation du premier ordre.
- La méthode de LÖWDIN ¹¹⁵ qui utilise un algorithme de diagonalisation de deuxième ordre.
- La méthode de GIVENS ⁶⁵
- La méthode de HOUSEHOLDER ⁹⁰
- La méthode de JACOBI ⁹⁶
- La méthode de NESBET ¹³² qui est la plus rapide.

Nous avons choisi la méthode de JACOBI pour les raisons suivantes : Elle est moins sujette que les autres à des erreurs catastrophiques dans le cas de racines dégénérées ou nulles qui sont fréquentes lorsqu'on traite le problème des vibrations.

Cette méthode a été plus particulièrement étudiée au Laboratoire de Calcul Numérique par ESCOUFFIER ⁵⁷.

Une étude comparative récente de WHITE et BROWN ¹⁷⁹ a montré que bien qu'elle soit un peu plus lente elle donne des vecteurs propres plus précis.

I-7-DESCRIPTION DES MODES FONDAMENTAUX -

En vue de l'attribution nous avons introduit trois critères de caractérisation des fréquences fondamentales :

- La distribution des énergies potentielles et cinétiques dans l'espace des coordonnées internes.
- La distribution de l'énergie potentielle dans l'espace d'Urey-Bradley.
- La projection cartésienne des modes.

a) Espace des coordonnées internes

Considérons la matrice des modes normaux L_R telle que

$$R = L_R Q$$

Supposons que seul le α° mode $Q_\alpha = 1$, les autres étant nuls. Les amplitudes de R_i sont données par la α° colonne de L soit $R_i = L_{i\alpha}$

Les termes $L_{i\alpha}$ ont donc une dimension et varient avec les unités choisies pour les R_i (dans le cas de déformation de valence, on peut multiplier par les longueurs de liaison mais ce procédé est arbitraire).

La matrice des modes normaux ne décrit pas le mode α de façon non équivoque ¹⁷².

Considérons la matrice d'énergie potentielle diagonalisée

$$L' F L = \Lambda$$

pour le α° mode

$$\lambda_\alpha = \sum_{ij} L_{i\alpha} L_j F_{ij} = \sum_{ij} \lambda_{ij}^\alpha$$

les quantités $\lambda_{ij}^\alpha = L_{i\alpha} L_j F_{ij}$ sont invariantes quelles que soient les unités choisies pour R_i et R_j .

Q_α pourra être considéré comme étant essentiellement le mouvement R_i et λ_α sera une constante caractéristique si, et seulement si, λ_{ii}^α est le terme dominant de la somme précédente : le mode correspondant est alors dynamiquement caractéristique.

Considérons la matrice énergie cinétique

$$L' G^{-1} L = E$$

pour le α° mode

$$1 = \sum_{ij} L_{i\alpha} L_{j\alpha} (G^{-1})_{ij} = \sum_{ij} \eta_{ij}^\alpha$$

les quantités $\eta_{ij}^\alpha = L_{i\alpha} (G^{-1})_{ij} L_{j\alpha}$ jouent le même rôle que les λ_{ij}^α et caractérisent les couplages cinématiques.

Les λ_{ij}^α satisfont la règle des sommes :

$$\sum_{i\alpha} \eta_{ij}^\alpha = (G^{-1})_{ij} \sum_\alpha L_{i\alpha} L_{j\alpha} = (G^{-1})_{ij} (LL')_{ij} = (G^{-1})_{ij} G_{ij}$$

Si G est diagonale, on obtient le règle de TELLER :

$$\sum_\alpha \eta_{ij}^\alpha = \delta_{ij}$$

On peut obtenir une règle analogue pour les λ_{ij}^α :

$$\sum_\alpha \lambda_{ij}^\alpha = F_{ij} G_{ij}$$

Si la i° coordonnée interne R_i est prépondérante dans le α° mode Q_{α} , alors :

$$\lambda_{\alpha} \approx \lambda_{ii}^{\alpha} \quad \text{ou} \quad \lambda_{\alpha} \approx L_{i\alpha}^2 F_{ii}$$

et $L_{i\alpha}^2 (G^{-1})_{ii} \approx 1$

La valeur $\lambda_i^0 = F_{ii}/(G^{-1})_{ii}$ représente alors la fréquence qui correspond à la coordonnée R_i en l'absence de couplages.

Il nous suffira d'inspecter les termes $L_{i\alpha}^2 F_{ii}$ et $L_{i\alpha}^2 (G^{-1})_{ii}$ pour trouver les coordonnées R_i mises en jeu dans le α° mode.

b) Espace de Urey-Bradley

La contribution de chaque constante de force du champ d'Urey-Bradley à un mode normal s'exprime par le produit matriciel :

$$\Lambda^{-1} J Z \Phi^*,$$

Φ^* étant la matrice diagonale des constantes des forces.

Les éléments de cette matrice représentent les contributions fractionnaires de chaque coordonnée dans le champ d'Urey Bradley à la fréquence λ_i ¹³⁵

c) Projection cartésienne des modes

La matrice B étant rectangulaire, nous devons définir la transformation inverse par une nouvelle matrice A telle que

$$X = A R$$

donc $BA = E$

Nous savons que

$$BM^{-1} B' = G$$

donc $BM^{-1} B' G^{-1} = E$

et par suite

$$A = M^{-1} B' G^{-1}$$

Puisque $R = L Q$

$$X = A L Q = (M^{-1} B' G^{-1} L) Q$$

ce qui devient

$$X = (M^{-1} B' F L \Lambda^{-1}) Q$$

Cette dernière expression permet d'éviter l'inversion de G.

Nous avons introduit en routine les distributions d'énergie potentielle dans notre programme "RAFF", par contre les projections cartésiennes constituent un programme séparé "GRAPH" que nous utilisons pour le calcul "a priori" des fréquences.

C H A P I T R E - II -

PROBLEME SECULAIRE INVERSE

Le chapitre précédent, traite du problème séculaire vibrationnel c'est à dire du calcul des fréquences (matrice diagonale des valeurs propres) et des modes vibratoires (matrice orthogonale des vecteurs propres) à partir de données cinématiques (G) et dynamiques (F) telles que :

$$G F L = L \Lambda$$

Ce chapitre traite du "problème séculaire inverse" : il s'agit de calculer les constantes dynamiques à partir des constantes cinématiques (matrice G) et des données expérimentales (matrice diagonale Λ).

Dans le cas général d'une molécule sans symétrie, on doit déterminer $n_k = n(n + 1)/2$ constantes dynamiques à partir de n_{exp} valeurs expérimentales indépendantes (n est le nombre de degrés de liberté de vibration).

La symétrie moléculaire et le choix d'un modèle physique pour le champ de force ont pour effet de diminuer le nombre de paramètres dynamiques indépendants n_k (indépendants) $< n_k$. Pour obtenir une solution bien déterminée on doit rendre

$$n_k \text{ (indépendants)} < n_{\text{exp}}$$

La solution du problème séculaire inverse, matrice F, s'exprime par l'équation :

$$F = G^{-1} L \Lambda L^{-1}$$

où G^{-1} et Λ sont des matrices connues. On l'atteint par la méthode itérative suivante : à l'aide d'une matrice F initiale (F^0) on résout l'équation séculaire

$$G F^{\circ} L^{\circ} = L^{\circ} \Lambda^{\circ}.$$

Les fréquences calculées diffèrent des valeurs expérimentales soit $\Delta\Lambda$ la matrice diagonale des écarts :

$$\Delta\Lambda = \Lambda - \Lambda^{\circ} = \begin{vmatrix} \Delta\lambda_1 & & \\ & \Delta\lambda_2 & \\ & & \Delta\lambda_{3N-6} \end{vmatrix}$$

Il s'agit de déterminer F telle que la fonction des écarts $\sum_i (\Delta\lambda_i)^2$ soit minimum. Pour cela, on utilise la méthode des moindres carrés basée sur l'hypothèse de linéarité des écarts :

Si on fait varier une seule constante k_j , il en résulte une variation de la fréquence ν_i telle que

$$\Delta\nu_i = \frac{\partial \nu_i}{\partial k_j} \Delta k_j \quad (\Delta k_s = 0 \quad \forall s \neq j)$$

Les propriétés du Jacobien $J_{ij} = \partial \nu_i / \partial k_j$ régissent le raffinement c'est à dire le processus d'amélioration de F.

Le modèle du champ de force utilisé pour construire F repose sur un choix. Nous n'avons aucune raison d'affirmer qu'une fonction harmonique différente ne pourrait pas donner une approximation tout aussi valable de la fonction anharmonique réelle²⁵. Cette remarque permet de comprendre pourquoi à l'issue du raffinement la solution n'est pas unique¹⁴⁹ mais représente une des approximations de la fonction potentielle réelle²⁹.

Toutefois, certains modèles de champ de force se sont avérés adaptables à des molécules très différentes, de plus, dans des séries homologues, les constantes de force sont transférables³¹. C'est ainsi que SCHACHTSCHNEIDER après raffinement de 35 constantes de force a reproduit les spectres des paraffines depuis C_2H_6 jusqu'à $nC_{14}H_{30}$, soit 270 fréquences, avec une erreur moyenne de 0,25%¹⁶⁴.

Ce chapitre expose d'abord la méthode de raffinement basée sur le calcul du Jacobien terme à terme, puis la méthode basée sur le calcul du Jacobien sous forme analytique à partir de la matrice des contraintes et enfin la version actuelle de notre programme utilisée pour l'acide oxalique.

Cette version utilise notamment la méthode des moindres carrés amortis qui consiste à minimiser l'expression :

$$\sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} (\Delta \lambda_i)^2 + a \sum_{k=1}^{n(\text{indep.})} (\Delta \Phi_k)^2$$

(a = facteur d'amortissement).

c'est à dire à la fois les écarts sur les fréquences et sur les constantes de force.

II-1- METHODE ITERATIVE DE RAFFINEMENT PAR LE CALCUL DU JACOBIEN -

Nous avons été conduits à entreprendre une étude par coordonnées normales de l'ion oxalate car la simple étude des coordonnées internes du groupe C_2X_4 dans le cas de symétrie envisagée (D_{2d}) ne pouvait suffire à l'attribution ¹¹.

Nous avons choisi d'exprimer l'équation séculaire dans l'espace des coordonnées cartésiennes pondérées. Nous exposons ci-dessous la méthode itérative décrivant celle de SHIMANOUCHI ¹⁶¹ que nous avons adoptée.

Admettons que nous ayons s fréquences; désignons par v_n^0 la n° fréquence expérimentale. Soit v_n^i la fréquence calculée correspondant à la i° itération.

Nous disposons de r < s constantes de force indépendantes et soit k_m^i la m° constante à la i° itération.

Soient
$$\Delta v_n^i = v_n^{i+1} - v_n^i$$

et
$$\Delta k_m^i = k_m^{i+1} - k_m^i$$

Nous supposons qu'aucun Δv_n^i n'est très grand.

Soit
$$S^i = \sum_{n=1}^s w_n (v_n^i + \Delta v_n^i - v_n^0)^2$$

w_n étant le coefficient de pondération de v_n^0

Nous pouvons écrire S^i sous une forme matricielle

$$S^i = [v^i + \Delta v^i - v^o]' W [v^i + \Delta v^i - v^o]$$

v^i , Δv^i et v^o étant des matrices colonnes

W , la matrice poids diagonale.

Si nous désignons par J^i la matrice du Jacobien telle que

$$J_{nm}^i = \frac{\partial v_n^i}{\partial k_m^i} \quad \text{matrice (s x r)}$$

alors :

$$S^i = [v^i - v^o]' W [v^i - v^o] + 2 [v^i - v^o]' W J^i [\Delta k^i] + [\Delta k^i]' J^{i'} W J^i [\Delta k^i]$$

La méthode des moindres carrés consiste à rendre cette variance S^i minimum en écrivant

$$\frac{\partial S^i}{\partial (\Delta k^i)} = 0 \quad \text{pour chaque k.}$$

$$\frac{\Delta S^i}{\partial (\Delta k^i)} = 2 [v^i - v^o]' W J^{i+2} [\Delta k^i] + J^{i'} W J^i [\Delta k^i] = 0$$

d'où $J^{i'} W J^i [\Delta k^i] = J^{i'} W X^i$

où $X^i = [v^o - v^i]$

Cette équation est dite équation normale, on en déduit :

$$[\Delta k^i] = (J^{i'} W J^i)^{-1} (J^{i'} W X^i) \quad (1)$$

cela permet le raffinement. Ayant X^i , on en déduit $[\Delta k^i]$ ce qui permet de calculer $k^i + \Delta k^i$ et ainsi de suite. Pour un raffinement bien conduit $[\Delta k^i]$ tend vers zéro après quelques itérations.

Pour connaître J^i , on impose un accroissement Δk_m^i à k_m et on calcule les Δv_n^i pour tous les n .

La construction du Jacobien :

$$J_{n\ m}^i = \frac{\partial v_n^i}{\partial k_m^i}$$

se fera terme à terme.

Ce procédé présente l'inconvénient d'être long. Toutefois la méthode s'est fort bien prêtée au raffinement de l'ion oxalate.

Si le déterminant $J' W J$ prend une valeur numérique très petite, voir nulle, la solution de (1) est mal conditionnée et Δk^i va subir de grandes erreurs d'arrondis. Ce fut le cas dans le raffinement des oxalyles.

Il est alors nécessaire d'introduire des contraintes, et, de reconsidérer les équations.

II-2- METHODE UTILISANT LA MATRICE DES CONTRAINTES -

Supposons donné un champ de force qui nous permette d'exprimer les n constantes de force de la matrice $F = (F_{ij})$ sous forme d'une fonction linéaire d'un nombre $m < n$ de paramètres indépendants ϕ_i (constantes de forces dans le champ d'Urey Bradley).

Un programme adéquat construit automatiquement Z telle que

$$F_{ij} = \sum_{k=1}^m Z_{ijk} \phi_k$$

soit en écriture matricielle :

$$F = Z \phi$$

Z est un tableau à 3 indices, nous l'appelons cependant matrice des contraintes pour garder la terminologie des auteurs Anglo-Saxons.

Les éléments de Z ne sont fonction que de la géométrie (cf. I-5).

Soit J le Jacobien par rapport à l'élément F_{ij} (nous l'exprimons maintenant par rapport aux longueurs d'onde λ au lieu des nombres d'onde comme précédemment : $\lambda = 4\pi^2 C^2 \nu^2$).

$$\delta \lambda = J \delta F \quad \text{et} \quad \delta F = Z \delta \phi \quad (1)$$

Les équations normales

$$(J' W J) \delta F = J' W X \quad \text{deviennent :}$$

$$(J' W J) Z \delta \Phi = J' W X$$

et en multipliant à gauche par Z' :

$$Z' J' W J Z \delta \Phi = Z' J' W X$$

$$\text{Soit} \quad \delta F = Z \delta \Phi = Z(Z' J' W J Z)^{-1} (Z' J' W X) \quad (2)$$

Il est possible alors, que même si $(J' W J)$ était quasi singulière, $(Z' J' W J Z)$ elle, ne le soit point, car cette matrice est d'ordre inférieur $(m \times m)$ au lieu de $n \times m$) et dans la pratique le système (2) sera soluble alors que (1) ne l'était pas.

Un autre avantage de cette méthode sera de conduire à une expression analytique du Jacobien.

Calcul du Jacobien ¹³⁸

Soit A une matrice symétrique ayant des valeurs propres ω_k^0 non dégénérées ($\omega_k^0 \neq \omega_j^0$ pour $k \neq j$) et dont les vecteurs propres correspondants sont C_K^0 .

Les notations C et w pour une matrice quelconque A , jouent le même rôle que L et Λ définies précédemment pour l'équation séculaire.

Soit W une matrice symétrique arbitraire du même ordre que A telle que $\Delta A = \varepsilon W$ puisse être considérée comme une petite perturbation de A quand $\varepsilon \rightarrow 0$.

L'équation caractéristique de la matrice perturbée peut s'écrire :

$$(A + \varepsilon W) C = C \Omega$$

dans laquelle : C est la matrice orthogonale des vecteurs propres C_k

et Ω est la matrice diagonale des valeurs propres ω_k .

C et Ω peuvent être considérés comme des fonctions de ε

$$C = C^0 + \varepsilon(\Delta C^0) + \dots \quad (3)$$

$$\Omega = \Omega^0 + \varepsilon(\Delta \Omega^0) + \dots \quad (4)$$

Dans ces conditions, l'équation caractéristique devient :

$$(A + \varepsilon W) [C^\circ + \varepsilon (\Delta C^\circ) + \dots] = [C^\circ + \varepsilon (\Delta C^\circ) + \dots] [\Omega^\circ + \varepsilon (\Delta \Omega^\circ) + \dots]$$

En comparant les termes du premier degré en ε on obtient :

$$A(\Delta C^\circ) + W C^\circ = (\Delta C^\circ) \Omega^\circ + C^\circ (\Delta \Omega^\circ) \quad (5)$$

puisque C° est orthogonale et A symétrique, on obtient, en multipliant (5) à gauche par $C^{\circ'}$:

$$C^{\circ'} W C^\circ = (\Delta \Omega^\circ) + (\Delta H) \quad (6)$$

où $\Delta H = C^{\circ'} (\Delta C^\circ) \Omega^\circ - \Omega^\circ C^{\circ'} (\Delta C^\circ)$ avec tous ses éléments diagonaux nuls.

Si on ne considère que les éléments diagonaux de (6), en posant $\varepsilon = 1$, donc $W = \Delta A$, on obtient n équations donnant les termes correctifs $(\Delta A)_{ij}$.

$$C^{\circ'}_i (\Delta A) C^\circ_i = \Delta \omega_i \quad (7)$$

L'équation séculaire des vibrations dans l'espace des coordonnées internes s'écrit :

$$(GF) L^\circ = L^\circ \Lambda^\circ$$

L° étant la matrice des vecteurs propres de la matrice non symétrique GF .

En exprimant l'équation séculaire dans l'espace de coordonnées cartésiennes pondérées elle va devenir :

$$(B' F B) C^\circ = C^\circ \Lambda^\circ \quad (8)$$

$$\text{donc} \quad L^\circ = B C^\circ \quad (9)$$

tenant compte de (1) (7) (8) et (9) on obtient alors :

$$L^{i'} (\Delta F) L^i = \Delta \lambda_i \quad (10)$$

$$(i=1, \dots, n)$$

$\Delta\lambda_i$ étant la correction du premier ordre sur la i° valeur propre de la matrice GF.

L_i le vecteur propre correspondant de la matrice GF.

Introduisons la matrice de contraintes Z telle que ¹³⁸

$$F = Z \Phi$$

et soit J le Jacobien de Λ par rapport à F, d'éléments $\frac{\partial \lambda_i}{\partial F_{kl}}$; les équations (10) s'écrivent :

$$(\Delta\Lambda) = J(\Delta F)$$

ΔF étant la matrice colonne des éléments des corrections sur F

$\Delta\Lambda$ étant la matrice colonne d'éléments $\Delta\lambda_i = \lambda_i^{\circ} \exp - \lambda_i \text{ calc}$

Les éléments de la i° ligne de J sont $(L_k)^i (L_l)^i (2 - \delta_{kl})$ où δ_{kl} est le symbole de Kronecker.

Les indices k, l correspondent aux indices de l'élément F_{kl} .

Le Jacobien de Λ/Φ est évidemment JZ (matrice rectangulaire (n, m)) d'où

$$\Delta\Lambda = JZ(\Delta\Phi)$$

II-3- METHODE RETENUE -

A partir d'un ensemble de constantes de force initiales

$$\Phi^{\circ} (\Phi_1^{\circ}, \Phi_2^{\circ}, \dots)$$

on calcule les fréquences $\nu_i \text{ calc}$

Soit ε le vecteur d'erreur $\varepsilon_i = \nu_i \text{ obs.} - \nu_i \text{ calc.}$

Nous avons changé la notation du paragraphe II-1 où X^i désignait les écarts au i° cycle alors que ε désigne les écarts au premier cycle ($\varepsilon = X^1$).

$$\varepsilon = J. \delta F \tag{1}$$

On résout (1) pour δF en formant le vecteur des résidus $r = J \delta F - \varepsilon$ et on détermine les solutions δF qui minimisent

$$\sum_i w_i \cdot \nu_i^2 = r^T W r$$

en formant les équations normales

$$J' W J \delta F = J' W \epsilon$$

d'où $\delta F = (J' W J)^{-1} J' W \epsilon$ puis $F = F + \delta F$ et on recommence.

II-3-1- Description des anomalies rencontrées en cours de raffinement .

Toute la méthode repose sur la linéarité des écarts ⁴.

a) Non - linéarité

Si F initiale est une mauvaise approximation, les erreurs ϵ , ainsi que les corrections δF seront de grande amplitude et, l'équation (1) en défaut.

Cela peut également se produire si pour une raison quelconque certains éléments de J sont très sensibles aux changements dans les constantes de force ; des oscillations et d'autres irrégularités dans les calculs en résultent, on le décèle par comparaison des résidus du k° cycle aux erreurs du $(k+1)^{\circ}$ cycle.

Tant que l'approximation linéaire sera valable :

$$(r_i)_k \approx (r_i)_{k+1} \quad \text{ou} \quad (r' W r)_k \approx (\epsilon' W \epsilon)_{k+1} \quad (2)$$

b) Singularité

Si la matrice $J' W J$ est presque singulière, de grandes erreurs d'arrondis peuvent se produire à l'inversion et elles se répercutent sur les corrections calculées δF .

Ceci implique un mauvais conditionnement des équations de départ et physiquement cela signifie que les données expérimentales ne suffisent pas pour déterminer le champ de force (même si le nombre de fréquences est supérieur au nombre de constantes de force).

Cependant le degré de singularité varie avec le choix de la matrice F initiale.

On peut s'en rendre compte de différentes façons :

- Puisque $(J' W J)$ est une matrice définie positive, il suffit de comparer le produit des termes diagonaux avec le déterminant de la matrice car ils doivent être de même amplitude.

$$\text{Si} \quad \Pi_u (J' W J)_{uu} \gg |J' W J| \quad (3)$$

la matrice sera presque singulière.

$J' W J$ étant quasi singulière, alors au moins un des éléments diagonaux de $(J' W J)^{-1}$ deviendra très grand ce qui se traduit par une forte correction sur F_i ou par une grande imprécision.

$$\text{La relation } (r' W r)_k \leq (\epsilon' W \epsilon)_k \quad (4)$$

n'est plus vérifiée.

Si $(J' W J)$ est presque singulière, il faut, soit adjoindre des données supplémentaires, soit introduire des contraintes sur ceux des F_i dont l'incertitude est la plus grande. Toutefois ces valeurs selon la nature de la contrainte, ne peuvent répondre qu'à un critère physique et non point à un choix mathématique.

c) Convergence lente

Il peut arriver qu'un calcul qui a convergé jusqu'à ce que $\delta F \ll F$ varie très peu à partir d'un certain stade i et cela pendant de nombreux cycles aboutissant éventuellement à des constantes de force très différentes de F_i .

Ceci correspond au cas d'un creux de l'hypersurface $(\epsilon' W \epsilon)$ en fonction des constantes de force ; cependant dans ce cas, il doit se produire une quasi singularité décelable par l'un des critères (2) (3) ou (4).

II-3-2- Amélioration du raffinement par la méthode dite "damped least square"¹³ id est "moindres carrés amortis".

On suppose qu'en cours de raffinement un des critères développés ci-dessus montre que la matrice $J' W J$ était quasi singulière. Le raffinement entrepris a pour but de minimiser la fonction $\mathcal{F}(\Phi)$ des constantes de force.

$$\mathcal{F}(\Phi) = \sum_{i=1}^n w_i r_i^2$$

Puisque les résidus r_i ne sont généralement pas en fonction linéaire des constantes Φ , cela aboutit à des équations normales non linéaires, et résoudre par la méthode des moindres carrés consiste à linéariser le problème

par un développement de $\mathcal{F}$ en série de Taylor arrêté au premier ordre, en un point que déterminent les valeurs estimées de ϕ_i .

Soit ϕ_0 la valeur initiale de ϕ .

Développons r_i au voisinage de ϕ_0 :

$$r_i(\phi) = r_i(\phi_0) + \sum_{j=1}^k \frac{\partial r_i}{\partial \phi_j} \Delta \phi_j$$

Minimiser la fonction $\mathcal{F}(\phi)$ aboutit à un ensemble d'équations normales dont la solution est donnée par :

$$\Delta \phi = - (J' W J)^{-1} J' W r_0$$

$$J \dots \text{ Jacobien } J_{ij} = \frac{\partial r_i}{\partial \phi_j}$$

$W \dots$ Matrice diagonale des poids

$r_0 \dots$ Résidu correspondant à ϕ_0

$\Delta \phi = \phi - \phi_0$ vecteur des corrections sur les constantes de force.

On considère alors la valeur du nouveau vecteur $\phi = \phi_0 + \Delta \phi$ comme une valeur initiale et on recommence.

Si $\mathcal{F}$ diffère très peu d'une fonction linéaire, le procédé converge rapidement, mais si la non-linéarité est importante les $\Delta \phi$ sont très grands, $J' W J$ devient alors presque singulière, les carrés des résidus augmentent, et, l'ensemble diverge.

En modifiant le calcul par la méthode de LEVENGERG¹¹² cette difficulté s'efface.

Elle consiste à minimiser une nouvelle fonction $\overline{\mathcal{F}}$ telle que :

$$\overline{\mathcal{F}} = a \sum_{i=1}^n w_i r_i^2 + \sum_{i=1}^k b_i (\Delta \phi_i)^2 \quad \text{où } a \text{ et les } b_i \text{ sont des}$$

fonctions de poids positives.

$\overline{\mathcal{F}}$ minimum s'énonce :

$$\Delta \phi = - (J' W J + a^{-1} B)^{-1} J' W r_0$$

où B est une matrice diagonale des poids b_i .

Cette équation ne diffère des équations normales habituelles que par la matrice diagonale B.

En posant $a = 1$ et $b_i = b \forall i$

$$\Delta\Phi = - \{J' W J + b E\}^{-1} J' W r_0 \quad (5)$$

PAPOUSEK¹³⁸ a employé cette méthode sous la forme donnée par l'équation (5), les valeurs de b restent à déterminer bien que l'ordre de grandeur de b soit connu ($b \in (0,1)$)

Nous préférons utiliser une méthode mise au point par FREEMAN⁶⁰ qui consiste à définir b comme la trace de

$$(J Z)' W (J Z) / M$$

où $M = 5, 10$ ou 15 . Cela rend possible une convergence rapide dans tous les cas où le problème était mal conditionné. De plus la matrice $(J Z)' W (J Z)$, donne l'importance relative des constantes de force. L'effet de $\Delta\Phi_j$ sur les erreurs des fréquences est obtenu par :

$$\Sigma' \frac{\Delta\lambda_i^2}{\lambda_i} \approx \Delta\Phi_j \left[(J Z)' W (J Z) \right]_{jj} \quad (6)$$

Si on ne possède pas de valeur de Φ_j initiale, on prend une valeur nulle. Quand la valeur terminale de Φ_j est faible, elle peut remplacer $\Delta\Phi_j$ dans (6). Les éléments diagonaux de $(J Z)' W (J Z)$ correspondant aux constantes d'interaction fournissent alors une idée suffisamment précise de leur importance relative.

Il se peut qu'une constante de force quoique de faible amplitude donne une large contribution à la matrice $(J Z)' W (J Z)$. De telles constantes peuvent cependant ne pas être raffinées puisque leur contribution à $(J Z)' W (J Z)$ diminuera selon le terme en Φ_j^2 très petit.

Cette méthode renseigne sur l'indétermination des constantes de force et leur importance relative dans le champ de force supposé.

Le programme dont nous donnons l'organigramme (figure II-1) indique à l'issue du cycle d'itération :

- les constantes de force finales
- les fréquences observées et calculées
- la distribution de l'énergie potentielle dans le champ de force de Urey-Bradley
- les distributions des énergies potentielles et cinétiques dans l'espace des coordonnées internes
- la matrice $(JZ)' W (JZ)$.

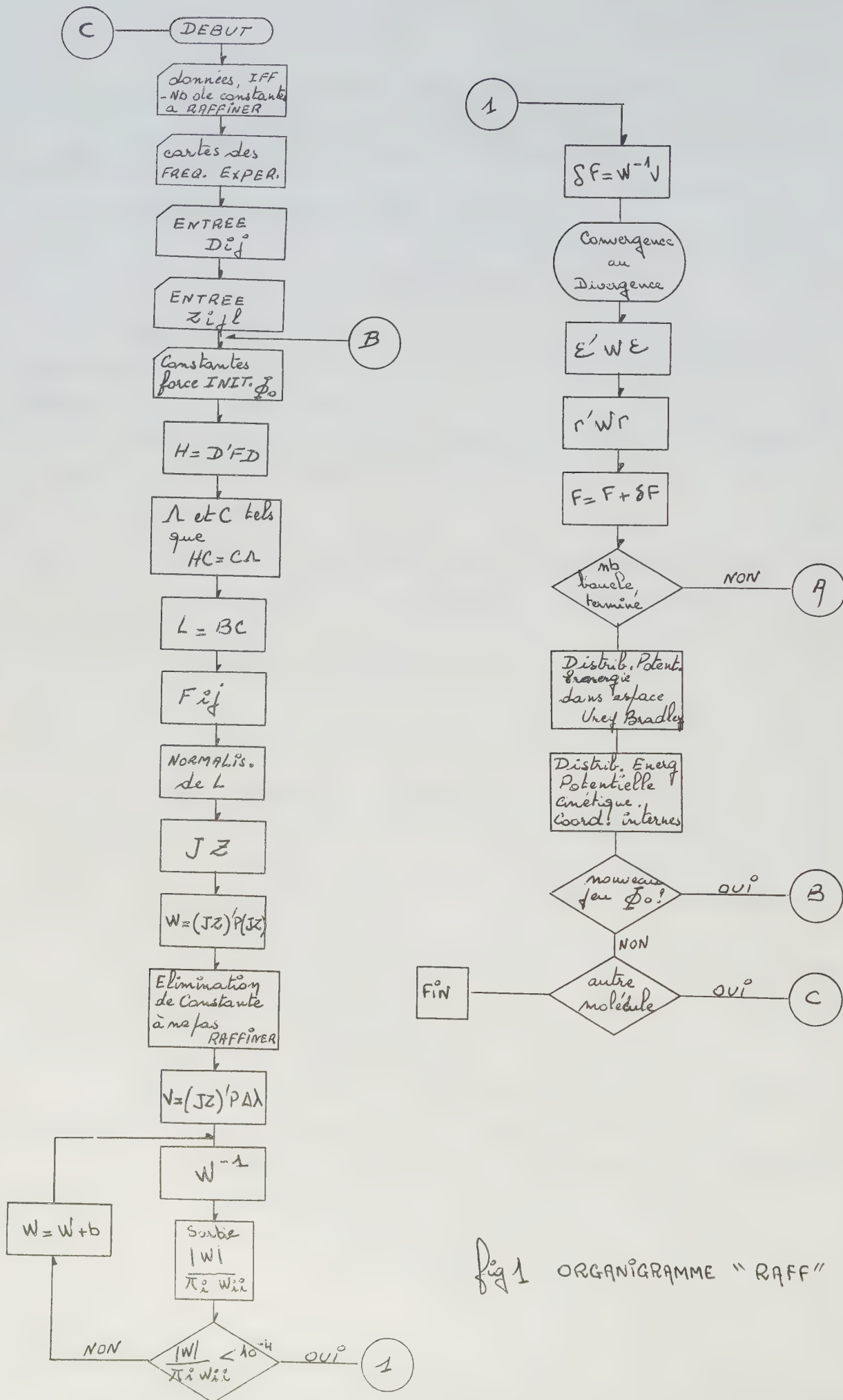


fig 1 ORGANIGRAMME "RAFF"

C H A P I T R E - III -

GEOMETRIE DES MOLECULES DU TYPE C_2O_2XY : CONSEQUENCES

La série des molécules du type C_2O_2XY , corps $\alpha\beta$ dicarbonylés permet l'étude de la liaison $C-C(sp^2 - sp^2)$ dans différents environnements intramoléculaires. On a longtemps admis la constance de longueur de cette liaison $C-C$, cependant l'analyse des structures proposées par différents auteurs montre une variation de plus de $0,1 \text{ \AA}$.

Nous présentons dans une première partie une analyse bibliographique des structures proposées dont le tableau III-1 représente les résultats.

Le fait que ces molécules soient planes et trans permet de prévoir certaines propriétés communes que nous développons dans la deuxième partie de ce chapitre.

III-1- ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE -

1-3 trans butadiene.

De nombreux auteurs ont tenté d'expliquer ^{128, 53, 74} la longueur de la liaison simple CC du 1-3 trans-butadiene.

Jusqu'à ces dernières années la valeur la plus vraisemblable admise fut de $1.483 \text{ \AA}$ ⁸, obtenue par diffraction des électrons, bien que MARAIS ¹¹⁹ ait trouvé par spectroscopie de rotation une valeur plus faible de $1.476 \text{ \AA}$.

HERZBERG et STOICHEFF ⁸⁴ puis COSTAIN et STOICHEFF ⁴⁴ ont montré qu'il doit exister une relation linéaire entre la longueur de liaison CC

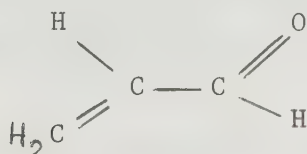
et le nombre de substituants portés par les atomes de carbone, (c'est à dire leur type d'hybridation) mais la liaison $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ du butadiène diffère notablement de la valeur attendue à partir de cette relation linéaire si elle est de $1,48 \text{ \AA}$. HAM⁷⁴ souligne que : "la longueur C-C ($1,483$) du 1-3 butadiène est anormale non seulement par rapport à cette relation mais encore par comparaison avec le cyclooctatetraène ($1,462$) dans lequel il ne doit y avoir qu'une très faible interaction entre les doubles liaisons puisqu'elles sont presque à angle droit. La liaison CC dans le butadiène devrait donc avoir une longueur de l'ordre de $1,462$."

Tous ces travaux permettent d'accepter les nouveaux résultats de COLE³⁷ ($R_{CC} = 1,464 \text{ \AA}$) et surtout de KUCHITSU¹⁰⁷ qui en combinant diffraction des électrons et spectroscopie de vibration obtient :

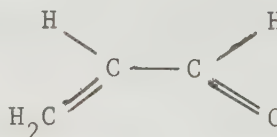
$$R_{CC} = 1,463 \text{ \AA} \pm 0,003.$$

s. trans acroleïne.

l'Acroléïne est l'exemple le plus simple d'un groupe éthylénique conjugué à une double liaison C=O, ce qui lui confère une configuration d'équilibre plane qui peut être soit s-cis soit s-trans.



s.trans



s.cis

Par spectroscopie hertzienne R. WAGNER et ses collaborateurs¹⁷⁷ ont montré que la forme prédominante est la forme s.trans.

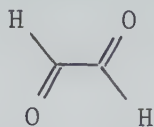
Plus récemment, toujours par spectroscopie hertzienne, CHERNIAK³³ a déterminé la structure r_s à partir de 11 espèces isotopiques :

$$r_{C-C} = 1.470 \pm 0,003$$

K. KUCHITSU¹⁰⁷ par diffraction des électrons obtient $r_{C-C} = 1.478 \pm 0,005$ valeur légèrement plus forte que celle trouvée par CHERNIAK.

Glyoxal

Le glyoxal est la molécule la plus simple ayant deux liaisons C=O conjuguées.

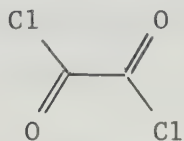


Sa structure a été déterminée par diffraction des électrons ¹¹⁶ et sa configuration s-trans confirmée par étude spectroscopique à haute résolution dans l'infra-rouge ³⁷, le visible et par spectroscopie hertzienne ³³.

Récemment PALDUS ¹³⁷ a étudié les structures possibles compatibles avec l'analyse rotationnelle de la bande à 4550 Å. KUCHITSU ¹⁰⁷ obtient par diffraction des électrons :

$$r_{CC} = 1.525 \pm 0.003$$

Chlorure d'oxalyle.



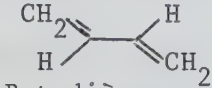
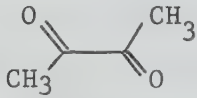
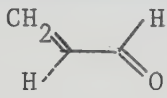
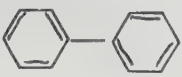
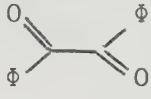
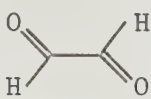
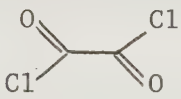
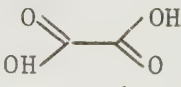
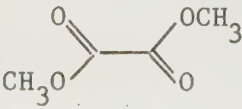
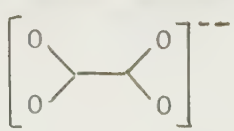
LUVALLE ⁵ obtient $r_{CC} = 1.50$ par diffraction des électrons et GROTH ⁷⁰ par R.X. montre que la molécule est trans et plane à l'état solide. Bien que MARTIN ¹²³ ait mesuré un moment dipolaire en solution dans le benzène, une étude par micro onde n'a décelé aucun moment dipolaire à l'état gazeux ⁸⁷.

Une étude récente par diffraction des électrons aboutit à ⁸⁷:

$$r_{CC} = 1.534 \text{ Å}$$

TABEAU III-1

LONGUEUR DE LIAISON $C_{sp^2}-C_{sp^2}$

Molécule	r_{CC}^o (Å)	Etat	Configuration	Réf.
 Butadiène	1.463	Vapeur	trans-plane	107
 Diacétyl	1.470	Vapeur	trans-plane	5
 Acroéline	1.478	Vapeur	trans-plane	107
 Bi-phenyl	1.507	Solide	plane	174
	1.493	Vapeur	non plane $\tau = 41^\circ 6$	7
 Benzil	1.523	Solide	plane	27
	1.523	Solution	non plane $\tau = 68$	19
 Glyoxal	1.525	Vapeur	plane	107
 Chlorure d'oxalyle	1.534	Vapeur	plane	87
 Acide oxalique	1.54	Vapeur	plane	158
 Oxalate de méthyle	1.54	Solide	plane	55
		Vapeur	non plane $\tau = 80^\circ$	19
 Ion oxalate	1.57	Solide	sels $Na^+ \tau = 0^\circ$	180
			$NH_4^+ \tau = 28^\circ$	147
			$K^+ \tau = 0$	156
			$\tau = 90^\circ$	12

Acide oxalique.

L'acide oxalique a été très étudié par diffraction X^{24} . La diffraction électronique à l'état gazeux 158 a donné :

$$r_{CC} = 1.54 \text{ \AA}$$

Ce résultat est en accord avec celui plus récent trouvé pour le chlorure d'oxalyle. Il suggère que les deux groupes carboxyles de la molécule ne sont pas très couplés. Cela pourrait être dû à la forte électronégativité des oxygènes des hydroxyles qui s'opposerait à une conjugaison des électrons π à travers la liaison C-C. La structure du groupe carboxyle est analogue à celle d'un monoacide. Une étude très récente par diffraction des neutrons et des rayons $X^{40, 41, 50, 51}$ confirme ce résultat, tant dans $C_2O_4H_2$, $2H_2O$ que dans $C_2O_4D_2$, $2D_2O$. (cf. chapitre VI).

Ion oxalate.

L'ion oxalate à l'état cristallin est plan dans les sels de sodium, de potassium, et de rubidium. Dans le sel d'ammonium ses deux groupements carboxylés sont situés dans deux plans inclinés de 28° .

Pour préciser cette particularité nous avons entrepris l'étude des spectres de vibration des monocristaux. Dans ce but, nous avons déterminé la structure de l'ion libre : symétrie D_{2d} , angles des groupements carboxyliques de 90° (cf. chapitre VIII) 12 .

III-2- SYMETRIE MOLECULAIRE, ACTIVITE DES VIBRATIONS -

De ces géométries, nous pouvons déduire les activités.

Considérons le cas des molécules s-trans $C_2O_2X_2$ ($X \equiv Y$) de symétrie C_{2h} :

- ces molécules étant planes, les modes vibratoires actifs en infra-rouge se décomposent en deux groupes : celui pour lequel les vecteurs électriques sont normaux au plan de la molécule et celui pour lequel ils sont parallèles ; les vibrations correspondantes seront dites "hors du plan" et "dans le plan". Aucune vibration normale ne peut donner naissance à des vibrations du moment dipolaire à un angle intermédiaire.

- Les activités seront complémentaires en absorption et en diffusion, le tableau III-2 en donne la classification par classe de symétrie.

TABEAU III-2

ACTIVITE ET REPARTITION PAR CLASSE DES MODES FONDAMENTAUX

$X = Y$ Groupe C_{2h} $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ X \quad C \quad X \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$	$X \neq Y$ Groupe C_s $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ X \quad C \quad Y \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$
$\nu_{C=O}$ ν_{C-X} ν_{C-C} δ_{C-C-X} $\delta_{C-C=O}$ $\delta_{O=C-X}$	$\nu_{C=O}$ ν_{C-X} ν_{C-C} δ_{C-C-X} $\delta_{C-C=O}$ $\delta_{O=C-X}$
$\nu_{C=O}$ ν_{C-X} δ_{C-C-X} $\delta_{C-C=O}$ $\delta_{O=C-X}$	$\nu_{C=O}$ ν_{C-X} δ_{C-C-X} $\delta_{C-C=O}$ $\delta_{O=C-X}$
$\gamma_{C-C} \begin{array}{c} O \\ X \end{array}$ τ_{C-C}	$\gamma_{C-C} \begin{array}{c} O \\ X \end{array}$ τ_{C-C}
$\gamma_{C-C} \begin{array}{c} O \\ X \end{array}$	$\gamma_{C-C} \begin{array}{c} O \\ X \end{array}$

Classe (Activité)

Ag (Ra, p)
 Bu (I.R.)
 Au (I.R.)
 Bg (Ra, d, p)
 A'
 A''
 Ra, p (I.R.)
 Ra, d, p (I.R.)

Abréviations : R_a : Raman, I.R. : infrarouge, p : polarisée, dp: dépolarisée
 ν : déformation de valence, δ : déformation angulaire,
 γ : déformation hors du plan, τ : torsion, Red : coordonnée redondante.

Considérons les molécules où $X \neq Y$, le groupe de symétrie est C'_s et les modes correspondants sont donnés dans le tableau III-2.

Le cas de l'ion oxalate ($X=Y=\bar{O}$) n'est pas considéré ici car la symétrie est très différente (D_{2d}) : l'ion n'est pas plan.

Dans le cas de symétrie C_{2h} , de nombreuses bandes de combinaison sont interdites en absorption infra-rouge. Le tableau III-3 donne les règles de sélection des harmoniques et combinaisons pour les molécules du type $C_2O_2X_2$.

TABEAU III-3

TABEAU DES PRODUITS DIRECTS

	Fondamentales	
	Actives en absorption I.R.	Actives en diffusion Raman
Combinaisons binaires	$A_u + A_u \rightarrow A_g$	$A_g + A_g \rightarrow A_g$
	$B_u + B_u \rightarrow A_g$	$B_g + B_g \rightarrow A_g$
	$A_u + B_u \rightarrow B_g$	$A_g + B_g \rightarrow B_g$
Harmoniques	$(A_u)^2 \rightarrow A_g$	$(A_g)^2 \rightarrow A_g$
	$(B_u)^2 \rightarrow A_g$	$(B_g)^2 \rightarrow A_g$

Toutes les combinaisons ou harmoniques de vibrations actives en absorption, ainsi que toutes les combinaisons ou harmoniques de vibration actives en diffusion seront du type g et par conséquent, actives uniquement dans les spectres Raman.

D'autre part, les combinaisons binaires de vibration, dont l'une est active en I.R. et l'autre active en Raman du type :

Vibration active en

I.R.		Raman	
A_u	+	$A_g \longrightarrow$	A_u
A_u	+	$B_g \longrightarrow$	B_u
B_u	+	$B_g \longrightarrow$	B_u
B_u	+	$B_g \longrightarrow$	A_u

donnent lieu à l'apparition de transitions du type u et sont, par conséquent actives uniquement dans les spectres I.R.

Etant donné l'intensité faible en Raman des raies de combinaisons et d'harmoniques par rapport aux raies fondamentales, c'est surtout dans les spectres I.R. que nous devons attendre l'apparition des bandes de combinaison.

III-3- CARACTERISTIQUES CINEMATIQUES -

Les masses des atomes constituant, ainsi que la géométrie des molécules (cf. Tableau III-4) permettent de calculer les moments principaux d'inertie et les paramètres d'asymétrie figurant dans le tableau III-5.

Nous pouvons en déduire certaines propriétés concernant :

- la structure des enveloppes rotatoires des bandes de vibration
- la forme de l'énergie potentielle de ces molécules.

TABLEAU III-4

GEOMETRIE DES MOLECULES DU TYPE C_2O_2XY

X	X O	C - C	C = O	C - X C - Y	$\angle$ C-C=O	$\angle$ CCX $\angle$ CCY	$\angle$ OCX $\angle$ OCY	GEM $R_C \dots X$ $R_C \dots Y$	GEM $R_{C_x} \dots O$ $R_{C_y} \dots O$	GEM $R_O \dots X$ $R_O \dots Y$	CIS $R_O \dots X$ $R_O \dots Y$	RéF.
H	Glyoxal	1,525	1,207	1,116	121,2	112,2	126,6	2,204	2,385	2,076	2,572	107
H	Acide OH Glyoxylique	1,54	1,219 1,220	1,108 1,37	123 122	112 113	125 125	2,246 2,546	2,432 2,308	2,032 2,298	2,490 2,938	-
OH	Acide OH Oxalique	1,54	1,22	1,37	122	113	125	2,547	2,308	2,298	2,743	158
F	Fluorure F d'oxalyle	1,530	1,18	1,35	124	111	125	2,376	2,398	2,246	2,688	-
Cl	chlorure Cl d'oxalyle	1,534	1,189	1,749	124,1	112,4	123,5	2,731	2,411	2,602	2,936	87
Br	Bromure Br d'oxalyle	1,534	1,19	2,05	124	111	125	2,968	2,411	2,901	3,077	-

Les distances sont exprimées en Å, les angles en degrés.

TABLEAU III-5

MOMENTS PRINCIPAUX ET PARAMETRES D'ASYMETRIE

X Y		$I_A (\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot 10^{-40})$	$I_B (\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot 10^{-40})$	$I_C (\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot 10^{-40})$	κ	β	ρ	angle de la liai- son C-C avec l'a- xe I_A
H H	Glyoxal	15,126	175,292	190,418	-0,9851	10,5090	10,6686	32°
H OH	Acide Glyoxylique	82,963	191,948	274,911	-0,6264	1,0119	1,6154	18°
OH OH	Acide Oxalique	135,602	250,594	386,196	-0,4144	0,4969	1,1991	13°
F F	Fluorure d'oxalyle	143,652	237,013	380,665	-0,265	0,2725	1,0273	16°
Cl Cl	Chlorure d'oxalyle	168,914	565,044	733,958	-0,8213	2,1150	2,5753	44°
Br Br	Bromure d'oxalyle	174,312	1580,166	1754,478	-0,9757	7,9658	8,1645	39°

III-3-1- Structure des enveloppes rotatoires.

Quatre atomes lourds (C et O), au moins, étant presque alignés, l'axe du plus petit moment d'inertie I_A est proche de l'axe de la liaison C-C et le moment I_A est petit devant l'autre moment dans le plan I_B .

Toutes les molécules seront des rotateurs asymétriques allongés ¹⁶⁸.

En ce qui concerne les enveloppes rotatoires des bandes de vibration, toutes les vibrations parallèles au plan moléculaire (A_g , B_u , A') produiront des bandes du type $A(//)$, $B(\perp)$ ou A/B (hybrides) alors que les vibrations perpendiculaires au plan produiront des bandes du type $C(\perp)$.

La forme des bandes $A(//)$, A/B (hybrides) et $C(\perp)$ est semblable mais la distinction peut être effectuée à l'aide d'un calcul de séparation des branches latérales (cf. chap. V et VI).

Pour certaines molécules les masses m_x et m_y seront du même ordre de grandeur que celles du carbone et de l'oxygène : ce sera le cas du fluorure d'oxalyle ($X=Y=F$) et de l'acide oxalique ($X=Y=OH$). On peut prévoir des couplages cinématiques se traduisant par de gros écarts sur les positions des bandes attendues.

III-3-2- Propriétés de la fonction potentielle.

Pour les raisons exposées au paragraphe I-5, nous avons adopté pour ces molécules un potentiel de type Urey-Bradley.

Chiffrons le nombre de termes indépendants qu'exige un tel modèle.

Un potentiel simple de ce type, dans l'espace Urey-Bradley prend la forme :

$$2V_I = \sum_i [K_i (\Delta r_i)^2 + 2 K'_i r_i (\Delta r_i)] + \sum_{i \neq j} [H_{ij} r_i r_j (\Delta \alpha_{ij})^2 + 2H'_{ij} r_i r_j (\Delta \alpha_{ij}) + F_{ij} (\Delta q_{ij})^2 + 2F'_{ij} q_{ij} (\Delta q_{ij})]$$

Les termes en $K_i (r_i)^2$ correspondent aux vibrations de valence.

Nous devons donc avoir :

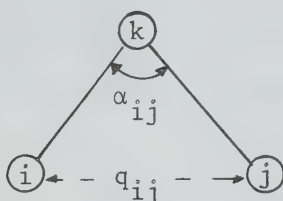
- 5 constantes K_i pour une molécule en C_2O_2XY :

$$K_{C-C}, \quad K_{C=O_x}, \quad K_{C=O_y}, \quad K_{C-Y} \quad \text{et} \quad K_{C-X}$$

- 3 constantes K_i pour $C_2O_2X_2$:

$$K_{C-C} , K_{C=O} , K_{C-X}$$

Les termes en $H_{ij} (\Delta\alpha_{ij})^2$ et $F_{ij} (\Delta q_{ij})^2$ correspondent aux déformations angulaires de trois atomes géminaux



- dans le cas où $X \neq Y$ molécule en C_2O_2XY , on distingue 12 constantes.

$$H_{CC=O} , H_{C-C-X} , H_{XC=O} , H_{C-C-Y} , H_{Y-C=O} , H_{C-C=O} \\ F_{C-C=O} , F_{C-C-X} , F_{XC=O} , F_{C-C-Y} , F_{Y-C=O} , F_{C-C=O}$$

- dans le cas où $X=Y$, on n'en distingue que six :

$$H_{C-C=O} , H_{C-C-X} , H_{X-C=O} \\ F_{C-C=O} , F_{C-C-X} , F_{X-C=O}$$

L'étude des mouvements plans exige donc la connaissance de 17 constantes pour C_2O_2XY et de 9 pour $C_2O_2X_2$ (les constantes K' et H' définissent le potentiel V_0 dans l'espace d'Urey-Bradley, les F'_{ij} sont déterminés par la relation $F' = -F/10$, ces constantes ne peuvent donc être considérées comme paramètres indépendants).

Une molécule C_2O_2XY ne possède que 9 fréquences de vibrations dans le plan :

- on ne peut donc envisager de raffinement dans le cas de C_2O_2XY
- on peut en déduire que le problème sera mal conditionné dans

le cas de $C_2O_2X_2$, cas limite où le nombre de paramètres du champ de force est égal au nombre de fréquences expérimentales.

Nous avons été ainsi amenés à diminuer le nombre de paramètres du champ de force.

Il existe des relations empiriques reliant les constantes de force de valence aux longueurs de liaison ^{48, 127}. Ces relations peuvent permettre de garder fixe une constante de force, l'excluant ainsi du raffinement et diminuant le nombre de paramètres. Aucune ne se prête au raffinement.

Dans le cas de dérivés d'acides, TABACIK ¹⁶⁷ a déduit une relation entre les variations de la constante $K_{C=O}$ et de la constante H_{R-C-X} d'un groupement du type à 4 atomes $RXC = O$: cette relation s'écrit :

$$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C \rightleftharpoons O \\ \diagup \\ X \end{array} \quad \Delta K_{C=O} \neq - \frac{(\partial \nu_{C=O} / \partial H_{RCX})}{(\partial \nu_{C=O} / \partial K_{C=O})} \cdot \Delta H_{RCX}$$

Basée sur la relation de HORAK ⁸⁹, elle a été vérifiée sur plus de 200 composés ¹⁶⁷.

Nous l'avons incluse dans notre calcul ce qui nous a permis de ne considérer que 8 paramètres indépendants dans le champ de force.

Par ailleurs, l'examen du tableau III-4 nous indique que pour la série étudiée, la distance $O \dots X$ des atomes en cis est sensiblement constante (valeurs extrêmes 2,6 et 3 Å). Nous en déduisons que si l'interaction des atomes non liés O et X, situés en cis, n'est pas négligeable pour l'une des molécules, on devra en tenir compte pour toutes. Dans ce cas, nous introduirons une constante $C_{O \dots X}$ représentant cette interaction.

Soit V_{II} le nouveau potentiel :

$$2V_{II} = 2V_I + C_{O \dots X} (\Delta q_{O \dots X})^2 + 2 C'_{O \dots X} q_{O \dots X} (\Delta q_{O \dots X})$$

(nous ferons l'approximation habituelle $C' = -C/10$).

C H A P I T R E - IV -

ETUDE DES HALOGENURES D'OXALYLE ($X=Y=F, Cl, Br$)

L'interprétation des spectres de vibration des fluorure et chlorure d'oxalyle est difficile. HENCHER et KING dans le but d'étayer leur attribution des bandes observées aux fréquences fondamentales ^{78,79}, et de déterminer la fonction potentielle ont étudié les systèmes d'absorption U.V. de ces molécules ^{9, 10, 78}. Mais cette approche ne donne que les fréquences de transition entre états excités.

Nous nous sommes efforcés de vérifier l'hypothèse d'attribution des halogénures d'oxalyle .

Deux méthodes peuvent être envisagées :

- la première consiste à remplacer O^{16} par O^{18} . Cette méthode n'a pas été retenue car elle est onéreuse, et la faible variation de masse n'aurait entraîné qu'un très faible glissement de fréquences .
- la seconde, que nous avons choisie, consiste à appliquer la règle isotopique de BRODERSEN à ces molécules non isotopiques.

Cette règle n'exige aucunement que les liaisons demeurent inchangées comme dans le cas d'espèces isotopiques. En effet, citons BRODERSEN :

"... la règle isotopique complète peut aussi bien être appliquée à des molécules chimiquement différentes Des dérivés de certains composés obtenus par substitution d'un ou plusieurs atomes par des atomes équivalents d'un autre élément auront des fonctions potentielles différentes même si la géométrie de ces dérivés est voisine. On peut cependant espérer que la fonction potentielle d'un dérivé "intermédiaire" peut être exprimée avec une bonne précision par une interpolation linéaire des fonctions potentielles des deux molécules extrêmes, par exemple ce sera le cas de $O=C=S$ intermédiaire entre $O=C=O$ et $S=C=S$ ".

L'attribution vérifiée, une analyse par coordonnées normales permet de donner une description des modes fondamentaux et un champ de force pour les trois halogénures.

IV-1 - REGLE DE BRODERSEN -

Les fréquences de vibration de molécules isotopiques sont liées par certaines relations si l'on admet que l'énergie potentielle des deux molécules lourdes et légères ne change pas après substitution et que les seules modifications de l'équation séculaire proviennent de l'énergie cinétique.

La fonction potentielle cependant est généralement inconnue, et, il est très important de connaître les règles reliant les fréquences des différentes espèces isotopiques sans utiliser pour autant la fonction potentielle.

La première règle énoncée fut la règle dite des "produits" de TELLER et REDLICH ¹⁴⁶: elle donne une relation entre les fréquences de deux espèces isotopiques.

Cette règle appliquée aux chlorure et fluorure d'oxalyle a donné les résultats suivants qui nous indiquent qu'on ne pouvait considérer ces molécules comme isotopiques.

Classe	Valeurs calculées	Valeurs expérimentales
5 A _g	0,744	0,474
4 B _u	0,723	0,416
2 A _u	1,226	1,068
1 B _g	0,850	0,833

La deuxième règle dite des "sommes" de DECIUS ⁴⁹ donne une relation entre les fréquences définies de trois espèces isotopiques (ou plus).

Aucune de ces deux règles ne permet le calcul de toutes les fréquences d'une classe donnée sinon pour des cas triviaux. Au contraire, la règle "isotopique complète" de BRODERSEN ²⁶ permet de calculer TOUTES les fréquences d'un composé partiellement substitué à partir de celles, supposées connues, des composés non substitué et totalement substitué.

Considérons une molécule A dans laquelle deux atomes donnés X forment un ensemble de points équivalents (figure IV-1).

Soit B une molécule identique à ceci près que l'un des deux atomes est remplacé par un isotope Y.

Soit C telle que les deux atomes X soient substitués par Y.

Les molécules A et C doivent appartenir au même groupe de symétrie (si A est de symétrie supérieure nous la considérons de même symétrie que C, ce qui est toujours possible). B a une symétrie moindre car l'élément de symétrie à l'origine de l'ensemble de points XX est absent.

Par suite de l'abaissement de symétrie, les classes de A et C sont couplées par deux pour former une classe de B. Désignons ces classes par I et II et soient D_I^A , D_{II}^A , D_I^C , D_{II}^C les déterminants séculaires correspondants.

La règle de BRODERSEN s'énonce ainsi :

" Le déterminant séculaire est une combinaison linéaire des déterminants des classes hybrides".

$$D_B = 1/2(D_I^A \cdot D_{II}^C + D_{II}^A \cdot D_I^C)$$

Cette équation est rigoureuse (dans l'approximation harmonique) pour les classes de symétrie correspondant aux mouvements hors du plan ; pour les mouvements plans elle n'est qu'approchée. En fait, dès qu'on l'applique, on suppose que l'anharmonicité des vibrations n'existe pas ; en pratique on peut prendre les fréquences expérimentales sans correction d'anharmonicité, l'interpolation que l'on effectue ainsi compense les déviations dues à l'anharmonicité des vibrations.

Nous avons construit un programme baptisé "BRO" qui, à partir des fréquences expérimentales de A et C, calcule les fréquences de B. Les N fréquences fondamentales de la i^o classe de B sont les racines d'un polynôme du N^o degré. Notre programme calcule les coefficients de ce polynôme à partir des fréquences expérimentales des classes I et II de A et C puis en détermine les racines.

IV-2- APPLICATION AUX CHLORURE ET FLUORURE D'OXALYLE -

Les molécules "lourde" (chlorure) et "légère" (fluorure) (au sens de BRODERSEN ²⁶), sont de symétrie C_{2h} .

La molécule "intermédiaire" C_2O_2FCl est de symétrie C_s ; le diagramme

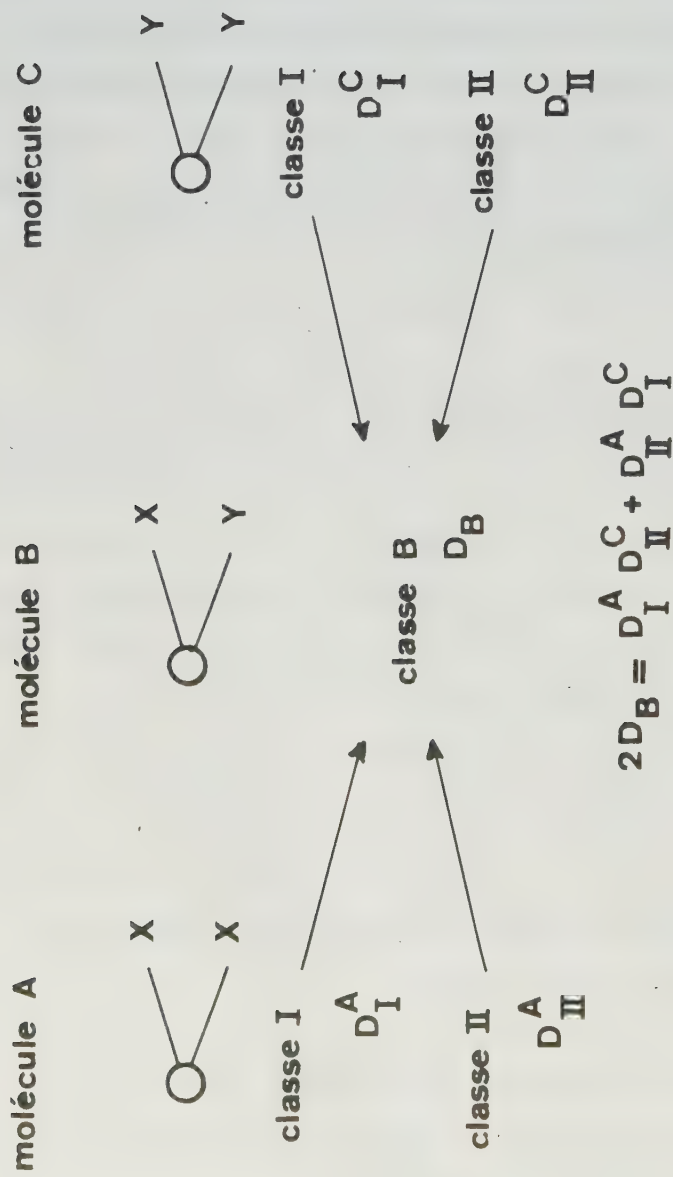
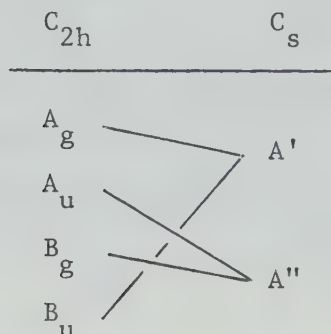


Figure IV.1

de corrélation entre ces groupes est le suivant :

TABLEAU IV-1

DIAGRAMME DE CORRELATION ENTRE LES GROUPES C_{2h} et C_s



Nous avons appliqué la règle isotopique complète d'abord aux vibrations planes de type A' , puis aux vibrations hors du plan de type A'' .

1) Calcul des vibrations de type A'

La règle n'est, en réalité, qu'approchée. Nous donnons dans le tableau IV-2, les résultats de nos calculs et les écarts avec les valeurs expérimentales, en séparant, comme l'indique BRODERSEN, les fréquences hautes des fréquences basses.

TABLEAU IV-2

VIBRATIONS PLANES

N° vibration	$C_2O_2Cl_2$ exp.	$C_2O_2F_2$ exp.	exp.	C_2O_2ClF calcul	écarts
1	1778(A_g)	1872(A_g)	1858(A')	1871	-13
9	1790(B_u^g)	1870(B_u^g)	1790(A')	1785	+ 5
2	619(A_g)	1286(A_g)	932(A')	926	+ 6
3	1078(A_g)	809(A_g)	713(A')	708	+ 5
4	465(A_g)	565(A_g)	570(A')	594	-24
5	276(A_g)	292(A_g)	-	229	-
10	778(B_u^g)	1098(B_u^g)	1197(A')	1229	-32
11	520(B_u)	672(B_u)	491(A')	488	+ 3
12	210(B_u)	265(B_u)	278(A')	288	-10

2) Calcul des vibrations de type A''

Dans ce cas, la règle est rigoureuse et l'on doit s'attendre à un accord meilleur que pour les fréquences planes.

Si l'on retient l'attribution de HENCHER et KING on obtient les résultats du tableau 3 et on constate que, contrairement aux prévisions, l'accord est moins bon que pour les fréquences planes.

TABLEAU IV-3

VIBRATIONS NON PLANES

N° vibration	C ₂ O ₂ Cl ₂ exp.	C ₂ O ₂ F ₂ exp.	exp.	C ₂ O ₂ ClF calcul	écarts
6	360(A _u)	422(A _u)	409(A'')	422	-13
7	159(A _u)	127(A _u)	129(A'')	155	-26
8	201(B _g ^u)	420(B _g ^u)	360(A'')	285	+75

Nous avons analysé les attributions des auteurs et constaté en particulier que pour la vibration ν_8 , l'attribution reposait sur le fait que la fréquence 201 cm⁻¹ était la plus intense dans la région du spectre correspondant ; en réalité dans cette même région spectrale, la fréquence 350 cm⁻¹ est pratiquement de même intensité. Nous estimons que la bande située à 350 cm⁻¹ convient mieux au mouvement symétrique en dehors du plan [$\nu_8(B_g)$] pour les raisons suivantes : la vibration antisymétrique correspondante [$\nu_6(A_u)$] est située à 360 cm⁻¹, le calcul des fréquences du composé "intermédiaire" donne un meilleur accord et les bandes à 201 et 809 cm⁻¹ sont facilement interprétées comme des bandes de combinaison. Les résultats du calcul figurent dans le tableau IV-4.

TABLEAU IV-4

VIBRATIONS NON PLANES

C ₂ O ₂ Cl ₂ exp.	C ₂ O ₂ F ₂ exp.	exp.	C ₂ O ₂ ClF calcul	écarts
360(A _u)	422(A _u)	409	421	-12
159(A _u)	127(A _u)	129	144	-15
350(B _g ^u)	420(B _g ^u)	360	355	+ 5

Il nous restait à expliquer les bandes situées à 201 et 809 cm^{-1} :

- la bande à 201 cm^{-1} de type A_g attribuée par HENCHER et KING comme la fondamentale ν_8 peut être interprétée comme une bande de différence $\nu_6 - \nu_7 = 360 - 159$; en effet ν_6 et ν_7 appartenant à la classe A_u , la combinaison $\nu_6 - \nu_7$ est du type A_g (inactive en Infra Rouge) ; cette combinaison apporte une vérification supplémentaire de l'attribution $\nu_7 = 159 \text{ cm}^{-1}$.

- la bande à 809 cm^{-1} s'interprète par la combinaison $\nu_8 + \nu_4 = 350 + 465 = 815 \text{ cm}^{-1}$, ν_4 et ν_8 appartiennent respectivement aux classes A_g et B_g , donc la bande à 809 cm^{-1} est du type B_g (inactive en Infra-Rouge) en accord avec l'expérience.

Nous groupons et comparons nos conclusions dans le tableau IV-5

TABLEAU IV-5

FREQUENCES FONDAMENTALES DU CHLORURE-FLUORURE D'OXALYLE

N° vibr.	Descrip. approx.	Fréq. exp.	Fréq. calc.	écarts
Classe A'				
1	ν_{CO}	1858	1871	-13
2	ν_{CF}	1197	1229	-32
3	ν_{CC}	932	926	+ 6
4	δ_{CCO}	491	488	+ 3
5	δ_{CCX}	278	288	-10
9	ν_{CO}	1790	1785	+ 5
10	ν_{CCl}	713	708	+ 5
11	δ_{CCO}	570	594	+24
12	δ_{CCX}	-	229	-
Classe A''				
6	$\gamma_{\text{CC}}^{\text{O}}_{\text{X}}$	409	421	-12
7	$\tau_{\text{C-C}}$	129	144	-15
8	$\gamma_{\text{CC}}^{\text{O}}_{\text{X}}$	360	355	+ 5

L'application de la règle complète isotopique de BRODERSEN reproduit de façon satisfaisante les fréquences du chlorure fluorure d'oxalyle considéré comme "intermédiaire" entre le fluorure d'oxalyle et le chlorure. Nous avons représenté sur la figure IV-2 les fréquences calculées et observées. Les abscisses sont proportionnelles aux carrés des fréquences. De tels diagrammes sont très utiles pour suivre les glissements de fréquences d'une espèce isotopique à une autre ²⁶. Soulignons que des vibrations qui ont à peu près la même fréquence dans les composés A et C gardent cette fréquence dans le composé B, tandis que des vibrations différentes dans A et C sont susceptibles de se coupler fortement entre elles. Par exemple les positions de $\nu_{C=O}$ diffèrent dans le chlorure et le fluorure d'environ 100 cm^{-1} ; dans le fluorure chlorure ces vibrations sont couplées et les bandes correspondantes s'écartent symétriquement des positions données par les droites joignant ν_1 et ν_9 dans chaque composé. Ce fait explique que, les fréquences ν_2 et ν_3 étant couplées, leur moyenne arithmétique n'est pas éloignée des valeurs expérimentales du composé intermédiaire et donne une explication, a posteriori, du bon accord obtenu par HENCHER et KING à partir des simples moyennes arithmétiques.

L'accord obtenu permet :

- de donner un exemple supplémentaire de la validité de la règle isotopique complète appliquée à des molécules non isotopiques
- de confirmer l'hypothèse d'attribution par classe des fréquences de vibration de $C_2O_2F_2$ et $C_2O_2Cl_2$.
- de plus, de conclure, que pour chacune de ces molécules l'énergie potentielle sera du même type ; nous pouvons donc prendre les mêmes contraintes et aborder la deuxième phase de notre étude : l'analyse par coordonnées normales.

IV-3- ANALYSE PAR COORDONNEES NORMALES. CAS DU CHLORURE ET DU FLUORURE D'OXALYLE ($X = Y = Cl, F$).

Nous nous limiterons dans cette analyse à l'étude des mouvements dans le plan.

a) Fonction potentielle de convergence.

Au début de ce travail nous avons utilisé la géométrie donnée par LUVALLE ⁵ :

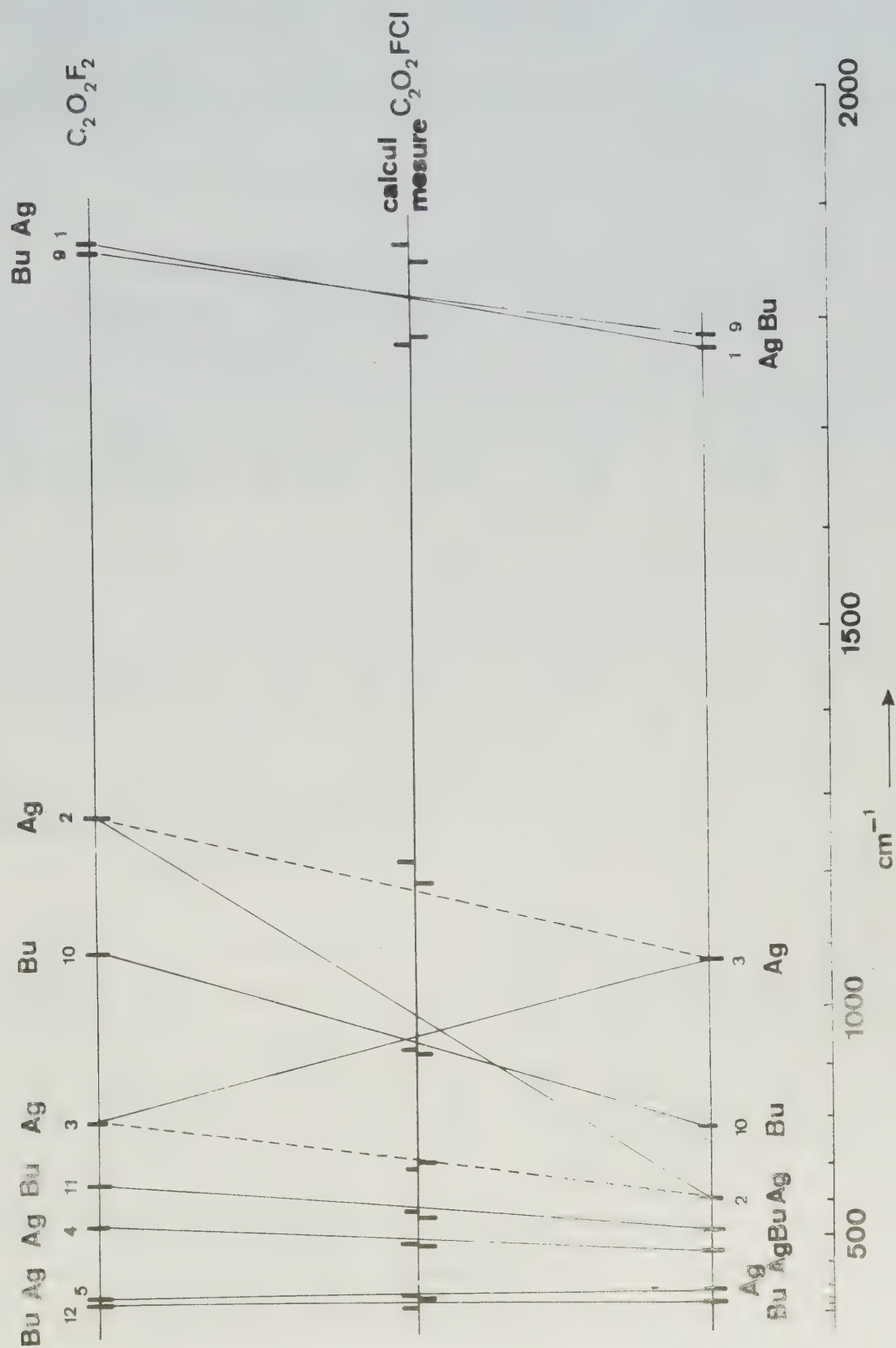


Figure IV.2

	r_{cc}	r_{co}	r_{cx}	$\angle CCO$	$\angle CCX$	$\angle OCX$
X = Cl	1,50	1,18	1,72	123°	114°	123°
X = F	1,50	1,18	1,35	124°	111°	125°

Nous donnons ci-dessous les coordonnées internes retenues et leur numérotation.

1	2	3	4	5	
r_{cc}	r_{C_1X}	r_{C_1O}	r_{C_2O}	r_{C_2X}	
6	7	8	9	10	11
$\angle OC_1X$	$\angle C_2C_1X$	$\angle C_2C_1O$	$\angle OC_2X$	$\angle C_1C_2O$	$\angle C_1C_2X$
	12	13	14		
	$\gamma_{C_1C_2}^O$ X	$\gamma_{C_2C_1}^O$ X	τ_{CC}		

La fonction potentielle choisie (décrite en III-3-2), après de très nombreux raffinements, aboutit aux résultats suivants :

	Classe A _g					Chlorure	Classe B _u			
Fréq. exp.	1778	619	1078	465	276		1790	778	520	210
Fréq. calc.	1765	648	1127	425	275		1777	750	503	185
						Fluorure				
Fréq. exp.	1872	1286	809	565	292		1870	1098	672	255
Fréq. calc.	1933	1278	794	537	343		1834	1109	694	244

A ce stade nous avons eu connaissance de deux séries de travaux :

- ceux de SHIMADA¹⁵⁹ qui confirment l'attribution proposée
- ceux de HJOORTAAS⁸⁷ qui obtient une nouvelle géométrie par diffraction des électrons (cf. chapitre III).

Nous avons adopté cette nouvelle géométrie malgré les écarts par rapport à celle de LUVALLE.

Nous avons modifié notre fonction potentielle en introduisant une constante $f_{co,co}$ afin de tenir compte des couplages entre les modes ν_{co} symétriques et ν_{co} antisymétriques de fréquence voisine (pour le fluorure : 1872 et 1870 cm^{-1} , pour le chlorure : 1778 et 1790 cm^{-1}).

$$2V_I = V(\text{Urey-Bradley}) + f_{co,co} (\Delta r_{co_I} \cdot \Delta r_{co_{II}})$$

A partir des constantes de forces initiales transférées des halogénoéthylènes¹¹⁸ et du phosgène^{135, 138} nous avons obtenu les résultats présentés dans les tableaux IV-6 et IV-7.

L'introduction d'une constante $C_{o...x}$ représentant l'interaction⁵⁸ entre les atomes en cis a amélioré très nettement l'accord calcul expérience soit V_{II} le potentiel correspondant :

$$2V_{II} = 2V_I + C_{o...x} (\Delta q_{OX})^2 + C'_{o...x} q_{OX} \cdot \Delta q_{OX}$$

Le tableau IV-6 donne les constantes de force obtenues à l'issue du raffinement pour les deux types de potentiel V_I et V_{II} et les numéros des constantes de force.

Les nombres d'ondes calculés dans les deux cas figurent dans le tableau IV-7 ainsi que la description des modes correspondant. Cette description a été obtenue à l'aide des distributions d'énergies figurant dans les tableaux IV-8 et IV-9.

La construction de ces tableaux a été décrite au paragraphe I-7. Ils s'utilisent de la façon suivante :

- Considérons le tableau IV-8 dans l'espace d'Urey-Bradley. La ligne correspondant à la fréquence 1790 porte une valeur de 88,6 dans la colonne n°2. Le numéro de colonne étant celui d'une constante de force il suffit de se reporter au tableau IV-6, pour voir qu'il s'agit de $K_{C=O}$. Inversement en inspectant le tableau par colonne on trouve les fréquences correspondantes pour une constante de force donnée, dans notre exemple on voit que dans la colonne n°2 seules les fréquences à 1790 et 1778 cm^{-1} contribuent fortement, ce sont les deux modes $\nu_{C=O}$.

TABLEAU IV-6

CONSTANTES DE FORCE DE CONVERGENCE (en mdyne/Å)

n°s	1	2	3	4	5	6	7	8	9	12	13
	K _{CC}	K _{CO}	H _{CCX}	F _{CCX}	H _{CCO}	H _{CCO}	F _{CCO}	H _{OCX}	F _{OCX}	C	f _{co,co}
V _I	1,84	11,4	2,08	0,24	0,47	0,43	0,38	0,20	1,08	0	-0,8
V _{II}	2,25	11,6	2,03	0,13	0,37	0,44	0,37	0,20	1,10	0,11	-0,72
					chlorure						
					fluorure						
V _I	2,18	11,08	4,75	0,40	0,07	0,69	0,55	0,07	1,62	0	-0,8
V _{II}	2,23	11,75	4,59	0,68	0,50	0,68	0,06	0,10	1,52	-0,23	-1,36

TABLEAU IV-7

COMPARAISON DES FREQUENCES CALCULEES ET EXPERIMENTALES : ATTRIBUTION

Classe A _g			Classe B _u						
Chlorure d'oxalyle									
Fréq. exp.	1778	619	1078	465	276	1790	778	520	210
Fréq. calc.	[_{V_I} 1768 _{V_{II}} 1766]	642	1090	423	270	1790	777	520	194
		629	1086	425	268	1793	777	530	219
Description									
du mode	ν_{CO}	δ_{CCC1}	ν_{CC}	δ_{CCO}	δ_{CCC1}	ν_{CO}	ν_{CC1}	δ_{OCC1}	δ_{CCC1}
		$+\nu_{CC1}$	$+\delta_{CCO}$	$+\nu_{CC}$	$+\nu_{CC1}$		$+\delta_{OCC1}$	$+\delta_{CCO}$	$+\delta_{CCO}$
		$+\nu_{CC}$	$+\nu_{CC1}$				$+\delta_{CCO}$	$+\nu_{CC1}$	
Fluorure d'oxalyle									
Fréq. exp.	1872	1286	809	565	292	1870	1098	672	255
Fréq. calc.	[_{V_I} 1835 _{V_{II}} 1872]	1304	812	571	315	1807	1081	659	275
		1285	811	561	293	1870	1099	678	254
Description									
du mode	ν_{CO}	ν_{CC}	ν_{CC}	δ_{CCO}	δ_{CCF}	ν_{CO}	ν_{CF}	δ_{OCF}	δ_{CCF}
		$+\delta_{CCO}$	$+\nu_{CF}$	$+\delta_{OCF}$	$+\delta_{OCF}$		$+\delta_{OCF}$	$+\delta_{CCO}$	$+\delta_{CCO}$
		$+\nu_{CF}$	$+\delta_{CCF}$		$+\nu_{CC}$				

TABLEAU IV-8

CHLORURE : DISTRIBUTION DE L'ENERGIE POTENTIELLE DANS L'ESPACE UREY-BRADLEY

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	12	13
Fréquences											
1790	0	88,6	1,6	0,2	0,1	0	1,9	0,2	1,1	0,1	6,1
1778	4,4	91,5	2,0	3,2	1,0	2,5	0,3	0,3	0,9	0,3	-6,3
1078	07,5	0	19,4	0,8	2,8	22,9	3,5	8,4	4,6	0,1	0
778	0	0	47,4	0,8	10,1	14,1	4,2	14,7	8,6	0	0
619	15,3	7,2	17,4	10,7	3,9	5,6	12,5	1,8	24,9	1,2	-0,5
520	0	0,2	19,3	1,4	0,8	9,2	2,5	12,8	52,5	1,2	0
465	9,2	2,6	13,9	0,8	0,4	18,8	16,0	7,0	27,2	3,2	-0,2
276	3,4	0,3	16,4	16,7	34,4	1,2	0,3	10,0	5,7	11,6	0
210	0	0	0	23,0	19,7	18,9	5,6	1,6	2,8	28,4	0

TABLEAU IV-8 (suite)

FLUORURE : DISTRIBUTION DE L'ENERGIE POTENTIELLE DANS L'ESPACE UREY-BRADLEY

	1	2	3	4	5	6	7	8	12	13
Fréquences										
1872	2,3	74,8	9,1	10,0	1,3	7,3	0,6	0,1	-0,3	-5,4
1870	0	83,9	5,8	0,9	0,1	0	2,0	0,1	-0,1	6,1
1286	24,7	8,0	35,1	0,3	1,4	21,2	1,5	2,2	0	-0,6
1098	0	1,8	70,1	1,0	7,3	6,6	1,6	1,8	0,2	0,1
809	20,6	7,7	14,1	8,5	5,2	1,7	6,1	2,6	-0,5	-0,6
672	0	0,3	3,3	10,8	2,8	20,5	3,5	8,8	-0,4	0
565	3,5	8,1	19,3	20,3	7,9	27,0	12,1	0	0	-0,6
292	17,6	0,8	3,6	17,4	26,9	7,9	11,7	7,1	-14,7	-0,1
255	0	0,2	0,2	49,5	19,9	45,0	8,4	0,1	-23,5	0

TABLEAU IV-9

CHLORURE : DISTRIBUTION DES ENERGIES POTENTIELLE ET CINETIQUE DANS
L'ESPACE DES COORDONNEES INTERNES

	1,1	2,2	3,3	4,4	5,5	6,6	7,7	8,8	9,9	10,10	11,11
Fréquences											
1790	0 0	1,3 18,6	48,0 100,2	48,0 100,2	1,3 18,6	0,3 3,7	0,3 11,4	0 0	0,3 3,7	0 0	0,3 11,4
1778	6,8 97,9	1,6 21,2	49,6 99,0	49,6 99,0	1,6 21,2	0,4 4,0	3,9 142,2	1,9 36,8	0,4 4,0	1,9 36,8	3,9 142,2
1078	58,1 307,6	15,5 76,5	0 0	0 0	15,5 76,5	10,9 45,6	1,0 13,0	17,1 124,4	10,9 45,5	17,1 124,4	1,0 13,0
778	0 0	37,9 97,3	0 0	0 0	37,9 97,3	19,1 41,4	0,9 6,4	10,9 39,9	19,1 41,4	10,6 39,9	0,9 6,4
619	23,8 44,4	13,9 24,3	3,9 1,0	3,9 1,0	13,9 24,3	2,4 3,5	12,8 60,9	4,2 10,7	2,4 3,5	4,2 10,7	12,8 60,9
520	0 0	15,4 18,6	0,1 0	0,1 0	15,4 18,6	16,6 16,9	1,7 5,6	6,9 12,2	16,6 16,9	6,9 12,2	1,7 5,6
465	14,3 11,6	11,1 8,4	1,4 0,2	1,4 0,2	11,1 8,4	9,1 5,8	0,9 1,9	14,8 16,4	9,1 5,8	14,8 16,4	0,9 1,9
276	5,2 1,7	13,1 4,1	0,2 0	0,2 0	13,1 4,1	13,0 3,4	20,0 17,0	0,9 0,4	13,0 3,4	0,9 0,4	20,0 17,0
210	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	2,1 0,3	27,5 14,5	14,1 4,0	2,1 0,3	14,1 4,0	27,5 14,5

- les numéros des colonnes sont ceux des coordonnées internes

- pour chaque fréquence, la première ligne donne l'énergie potentielle , la seconde l'énergie cinétique.

TABLEAU IV-9 (suite)

FLUORURE : DISTRIBUTION DES ENERGIES POTENTIELLE ET CINETIQUE DANS L'ESPACE

DES COORDONNEES INTERNES

	1,1	2,2	3,3	4,4	5,5	6,6	7,7	8,8	9,9	10,10	11,11
Fréquences											
1872	3,4 45,5	6,0 28,7	42,0 86,4	42,0 86,4	6,0 28,7	0,2 1,1	6,0 104,5	4,0 49,1	0,2 1,1	4,0 49,1	6,2 104,5
1870	0 0	3,8 17,5	47,2 92,7	47,2 92,7	3,8 17,5	0,3 2,1	0,6 9,3	0 0,1	0,3 2,1	0 0,1	0,6 9,3
1286	37,0 239,8	23,3 53,9	4,5 4,5	4,5 4,5	23,3 53,9	6,0 20,7	0,2 1,3	11,4 68,8	6,0 20,7	11,4 68,8	0,2 1,3
1098	0 0	46,6 78,6	1,0 0,7	1,0 0,7	46,6 78,6	4,8 12,1	0,6 3,7	3,6 15,7	4,8 12,1	3,6 15,7	0,6 3,7
809	30,9 82,0	9,4 8,9	4,3 1,8	4,3 8,9	9,4 8,9	7,1 10,0	5,3 17,8	0,9 2,2	7,1 10,0	0,9 2,2	5,3 17,8
672	0 0	2,2 1,4	0,2 0,1	0,2 0,1	2,2 1,4	23,5 22,5	6,7 15,2	11,1 18,5	23,5 22,5	11,1 18,5	6,7 15,2
565	5,3 6,6	12,8 5,7	4,5 0,9	4,5 0,9	12,8 5,7	0,1 0	12,5 19,8	14,5 18,8	0,1 0	14,5 16,8	12,5 19,8
292	26,4 12,5	2,4 0,4	0,4 0	0,4 0	2,4 0,4	19,2 4,9	10,7 6,5	4,3 1,9	19,2 4,9	4,3 1,9	10,7 6,5
255	0 0	0,1 0	0,1 0	0,1 0	0,1 0	0,2 0	30,6 12,5	24,2 7,3	0,2 0	24,2 7,3	30,6 12,5

- Considérons le tableau IV-9, pour une fréquence donnée nous trouvons deux lignes correspondant : la première à l'énergie potentielle (λ_{ij}^α) et la seconde à l'énergie cinétique (η_{ij}^α). Les numéros de colonne correspondent aux numéros de coordonnées internes. On peut donc lire ces tableaux par ligne (à fréquence donnée) ou par colonne (à coordonnée interne donnée).

b) Discussion de l'attribution.

A partir des tableaux de distribution d'énergie nous constatons que la notion de vibration caractéristique ne s'applique qu'aux modes $\nu_{C=O}$ symétrique et antisymétrique.

La vibration de valence ν_{CC} se partage entre plusieurs modes tous symétriques.

Les vibrations ν_{CF} et ν_{CCl} au contraire sont localisées surtout dans des modes antisymétriques.

En ce qui concerne les modes de déformation (symétriques et antisymétriques), la distribution d'énergie dans l'espace d'Urey-Bradley montre que la répulsion des atomes non liés en cis a une contribution plus importante que la variation d'hybridation liée aux déformations angulaires.

c) Conclusion.

La même valeur de la constante de force $K_{C=O}$ reproduit les fréquences de la vibration de valence $\nu_{C=O}$, très différentes dans le fluorure (1870 cm^{-1}) et dans le chlorure d'oxalyle (1780 cm^{-1}) : sa valeur caractérise une double liaison $C=O$ non conjuguée.

La constante K_{C-C} dans les deux cas caractérise une liaison simple $C-C$.

De plus les constantes d'interaction entre les atomes non liés $O\dots X$ ont un effet dominant dans le champ de force adopté. Leurs valeurs, $C_{O\dots F} = -0,23$ (pour le fluorure) et $C_{O\dots Cl} = +0,11$ (pour le chlorure) ont même grandeur et même signe que dans le cas des halogénoéthylènes ($C_{F\dots F} = -0,09$ et $C_{Cl\dots Cl} = +0,10$).

Les constantes F_{CCO} et F_{CCX} de répulsion entre atomes en gem sont très sensibles aux valeurs du champ de force initial dans le cas du fluorure exclusivement. La valeur de convergence de F_{CCO} notamment nous paraît trop faible par rapport à celle du chlorure. Il n'est cependant pas exceptionnel que les valeurs des constantes de force de molécules possédant des atomes de fluor soient très différentes de celles des molécules contenant d'autres halogènes (1).

IV-4 CAS DU BROMURE D'OXALYLE -

Il existe peu de travaux sur le bromure d'oxalyle bien que sa structure moléculaire soit très voisine de celle du chlorure.

KANDA et ses collaborateurs¹⁰² ont analysé les bandes d'absorption

U-V : comme pour le chlorure d'oxalyle la molécule est plane et trans.

BORKMAN²⁰ a confirmé leur attribution et en 1968 SHIMADA et ses collaborateurs¹⁵⁹ décrivent le spectre de vibration.

Nous avons adopté la géométrie donnée dans le tableau III-10, une fonction potentielle du même type que celle du chlorure, et la même numérotation des coordonnées internes. Le champ de force initial dérive de celui du bromosphosgène¹⁵³.

Nous avons également limité notre analyse au cas des mouvements dans le plan.

Le tableau IV-10 donne le champ de force de convergence.

Le tableau IV-11 présente les fréquences calculées ainsi que l'attribution basée sur les distributions d'énergie des tableaux IV-12 et IV-13.

L'examen des tableaux de distribution d'énergie nous conduit aux conclusions suivantes :

- seuls les modes $\nu_{C=O}$ (symétrique et antisymétrique) sont caractéristiques.
- les vibrations ν_{CC} et ν_{CBr} se partagent entre plusieurs modes
- les termes d'interaction entre les atomes non liés contribuent surtout dans les modes de déformation angulaire.

IV-5- CONCLUSIONS -

Nous avons vérifié l'attribution de fréquences fondamentales des chlorure et fluorure d'oxalyle par la méthode isotopique de BRODERSEN appliquée à ces molécules non isotopiques.

Pour les trois halogénures ($X=Y=F, Cl, Br$) nous avons obtenu un champ de force qui reproduit les fréquences expérimentales de façon satisfaisante et permet l'attribution des bandes observées.

Parmi les modes fondamentaux, seules les vibrations $\nu_{C=O}$ symétriques et antisymétriques sont caractéristiques ; les autres modes présentent des couplages cinématiques et dynamiques importants :

ν_{CC} se répartit entre trois ou quatre modes

ν_{CX} est localisé surtout dans des modes antisymétriques.

Les valeurs des constantes K_{CC} et $K_{C=O}$ sont caractéristiques de liaisons non conjuguée. L'interaction électrostatique des atomes O...X non liés est dominante dans le champ de force.

TABLEAU IV-10

$C_2O_2Br_2$: CHAMP DE FORCE DE CONVERGENCE (mdyne/Å)

K_{CC}	=	2,20	H_{CC-Br}	=	0,21	F_{CC-Br}	=	0,44
$K_{C=O}$	=	11,70	H_{CCO}	=	0,16	F_{CCO}	=	0,39
K_{C-Br}	=	2,15	H_{OC-Br}	=	0,26	F_{OC-Br}	=	0,76

$C_{O....Br}$	$f_{CO,CO}$	$f_{CCO,CCO}$
+ 0,11	-0,92	0,15

TABLEAU IV-11

$C_2O_2Br_2$: VIBRATIONS FONDAMENTALES ET ATTRIBUTION

	Fréq. calc.	Fréq. Exp.	Attribution
Classe A_g			
ν_1	1768	1784	$\nu_{C=O}$
ν_2	1054	1032	$\nu_{CC} + \nu_{CBr} + \delta_{OCBr}$
ν_3	607	600	$\delta_{CCBr} + \nu_{CC} + \nu_{CBr}$
ν_4	426	415	$\delta_{OCBr} + \nu_{CBr}$
ν_5	206	191	$\delta_{CCBr} + \nu_{CBr}$
Classe B_u			
ν_9	1814	1818	$\nu_{C=O}$
ν_{10}	711	731	$\nu_{CBr} + \delta_{OCBr}$
ν_{11}	370	405	$\delta_{OCBr} + \nu_{CBr} + \nu_{CC}$
ν_{12}	170	171	$\delta_{CCBr} + \delta_{CCO}$

TABLEAU IV-12

C₂O₂Br₂ : DISTRIBUTION DE L'ENERGIE POTENTIELLE DANS L'ESPACE UREY-BRADLEY

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fréquences												
1818	0	87,9	1,8	0,3	0,1	0	2,0	0,3	0,7	0,1	6,9	-0,0
1784	4,1	91,2	2,3	4,5	1,3	1,1	0,4	0,3	0,6	0,4	-7,2	1,1
1032	37,8	0	18,0	1,4	3,4	10,0	3,8	12,4	3,4	0,1	-0	9,6
731	0	0,1	47,9	1,1	12,7	7,3	5,5	25,3	7,1	0,1	0	-6,9
600	16,7	11,4	11,4	16,7	4,9	4,1	18,0	1,0	11,3	1,5	-0,9	3,9
415	0	0,6	22,2	1,8	1,0	5,4	3,6	22,8	45,1	2,5	0,1	-5,1
405	7,6	0,3	13,5	0,6	-0,2	5,6	11,7	18,1	30,1	7,4	-0	5,3
191	1,8	0,5	27,2	15,0	35,4	1,0	0,3	5,3	2,6	10,0	-0,0	1,0
171	0	0	1,5	28	18,8	12,6	9,3	0	0,4	41,4	0	-12,0

$C_2O_2Br_2$: DISTRIBUTION DES ENERGIES POTENTIELLE ET CINETIQUE DANS
L'ESPACE DES COORDONNEES INTERNES

	1,1	2,2	3,3	4,4	5,5	6,6	7,7	8,8	9,9	10,10	11,11
Fréquences											
1818	0	1,4	46,8	46,8	1,4	0,2	0,3	0	0,2	0	0,3
	0	39,8	107,2	107,2	39,8	3,0	21,2	0	3,0	0	21,2
1784	6,7	1,7	48,5	48,5	1,7	0,2	5,3	1,3	0,2	1,3	5,3
	125,2	46,6	105,6	105,7	46,6	3,1	347,8	25,8	3,1	25,8	347,8
1032	61,0	13,4	0	0	13,4	11,1	1,7	11,8	11,1	11,8	1,7
	406,3	132,0	0	0	132,0	50,0	39,6	83,4	50,0	83,4	39,6
731	0	35,7	0	0	35,7	22,6	1,3	8,5	22,6	8,5	1,3
	0	159,5	0	0	159,5	46,3	13,4	27,5	46,3	27,5	13,4
600	27,0	8,5	6,1	6,1	8,5	0,9	19,5	4,8	0,9	4,8	19,5
	59,7	27,7	1,6	1,6	27,7	1,4	151,8	11,2	1,4	11,2	151,8
415	0	16,5	0,3	0,3	16,5	20,4	2,2	6,3	20,4	6,3	2,2
	0	26,6	0	0	26,6	15,0	8,3	7,3	15,0	7,3	8,3
405	12,2	10,1	0,2	0,2	10,1	16,2	0,7	6,5	16,2	6,5	0,7
	10,1	12,2	0	0	12,2	9,0	2,0	5,7	9,0	5,7	2,0
191	2,8	20,3	0,3	0,3	20,3	4,8	17,6	1,2	4,8	1,2	17,6
	0,7	7,6	0	0	7,6	0,8	15,8	0,3	0,8	0,3	15,8
171	0	1,1	0	0	1,1	0	32,9	14,8	0	14,8	32,9
	0	0,3	0	0	0,3	0	19,9	2,7	0	2,7	19,9

- C H A P I T R E - V -

ETUDE DU GLYOXAL (X = Y = H)

Le spectre d'absorption de la vapeur du glyoxal à la température ordinaire a été étudié récemment par HARRIS ⁷⁶. Le spectre de diffusion Raman n'a jamais été décrit. L'attribution complète du spectre de vibration, admise à ce jour, provient de l'analyse des fréquences de combinaison en absorption ⁷⁶, du spectre d'absorption U.V. ²² et du spectre de fluorescence ¹⁷³.

Nous présentons dans une première partie le calcul de toutes les fréquences de vibration de l'acroléine à partir des fréquences expérimentales du glyoxal et du butadiène par application de la règle de BRODERSEN à des molécules non isotopiques. L'accord obtenu confirme l'hypothèse de répartition par classe des fréquences fondamentales du glyoxal proposée par HARRIS.

Dans une deuxième partie nous donnons les résultats d'une analyse par coordonnées normales, ce qui nous permet, de comparer le champ de force obtenu à ceux proposés par d'autres auteurs.

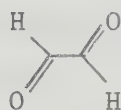
V-1- SPECTRES DE VIBRATION : ATTRIBUTION -

Le glyoxal, à l'état vapeur, se polymérise très rapidement à des températures supérieures à -80°, même à pression réduite. La solution aqueuse de couleur jaune vert ne peut être étudiée par diffusion Raman à l'aide des sources excitatrices conventionnelles.

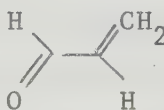
Nous nous sommes efforcés d'obtenir le spectre Raman en utilisant un laser He-Ne, mais aucune des raies observées ne peut être attribuée au glyoxal. Nous n'avons pas cherché à interpréter les spectres obtenus à partir des polymères susceptibles de se former, car nous limitons notre étude à la molécule libre.

Par diffraction des électrons, KUCHITSU ¹⁰⁷ conclut à la planéité de la molécule libre. Le groupe de symétrie C_{2h} impose l'alternance d'activité des vibrations en diffusion et absorption. Puisque le spectre Raman n'a pu être observé il nous a semblé nécessaire de confirmer la répartition des fréquences par classe proposée par HARRIS. Dans ce but nous avons appliqué la méthode pseudo isotopique de BRODERSEN développée au chapitre IV.

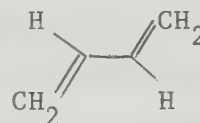
Nous supposons que l'acroléine est une molécule "intermédiaire" entre le glyoxal et la butadiène ; un groupement CH_2 remplaçant un atome d'oxygène.



glyoxal



Acroléine



Butadiène

A partir de l'attribution retenue pour le butadiène et le glyoxal, nous pouvons calculer les fréquences de l'acroléine et les comparer aux valeurs expérimentales ¹³.

L'attribution du butadiène a fait l'objet d'un travail non encore publié par ABE et SHIMANOUCI ². Ces résultats récents n'apportant pas de modification majeure à l'attribution de SVERDLOV ¹⁶⁶ que nous avons utilisée pour nos calculs ¹³, nous n'en avons pas tenu compte. Le tableau V-1 présente par classe les fréquences fondamentales du glyoxal et du butadiène que nous avons retenues.

Nous avons utilisé le programme "BRO" mis au point pour les halogénures d'oxalyle et basé sur la règle isotopique complète de BRODERSEN.

TABEAU V-1 -

FREQUENCES FONDAMENTALES DU GLYOXAL ET DU BUTADIENE

	Glyoxal	Butadiène
Classe A _g		
	2844	3014
	1745	1643
	1338	1279
	1060	1205
	550	513
Classe B _u		
	2836	3056
	1730	1599
	1312	1285
	341	301
Classe A _u		
	802	520
	138	135
Classe B _g		
	1048	686

Le tableau V-2 reproduit les fréquences calculées pour l'acroléine, nous y avons également fait figurer les résultats obtenus par la même méthode sur le chlorure fluorure d'oxalyle afin de permettre une comparaison des écarts. La figure V-1 illustre la règle des sommes.

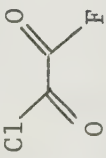
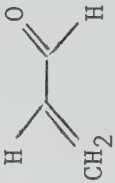
L'accord obtenu nous permet de confirmer la répartition par classe des fréquences fondamentales du glyoxal proposée par HARRIS bien que les fréquences du types A_g et B_g actives en diffusion, n'aient jamais été observées.

V-2- ANALYSE PAR COORDONNEES NORMALES : MOUVEMENTS DANS LE PLAN -

Au début de ce travail nous avons utilisé la géométrie déterminée par PALDUS et RAMSAY¹³⁷ à partir d'une analyse rotationnelle du système de bande à 4550 Å du glyoxal à -60°. Nous n'avons pu obtenir de convergence.

TABLEAU V-2

FREQUENCES CALCULEES A PARTIR DE LA REGLE DE BRODERSEN

Chlorure Fluorure d'Oxalyle (à partir de $C_2O_2Cl_2$ et $C_2O_2F_2$)				Acroléine (à partir de $C_2O_2H_2$ et $C_2H_2(CH_2)_2$)			
							
Fréquences expérimentales (cm^{-1})	Fréquences calculées (cm^{-1})	Ecart	classe	Fréquences expérimentales (cm^{-1})	Fréquences calculées (cm^{-1})	Ecart	
1858	1871	-13	A'	1724	1739	-15	
1197	1229	-32		2800	2840	-40	
932	926	+ 6		1158	1132	+26	
491	488	+ 3		564	530	+34	
278	288	-10		1360	1329	+31	
1790	1785	+ 5		1625	1618	+ 7	
713	708	+ 5		3000	3035	-35	
570	594	+24		327	322	+ 5	
-	229	-		1275	1283	- 8	
			classe A''				
409	421	-12		980	956	+24	
129	144	-15		157	148	+ 9	
360	355	+ 5		593	572	+21	

1
8
0
1

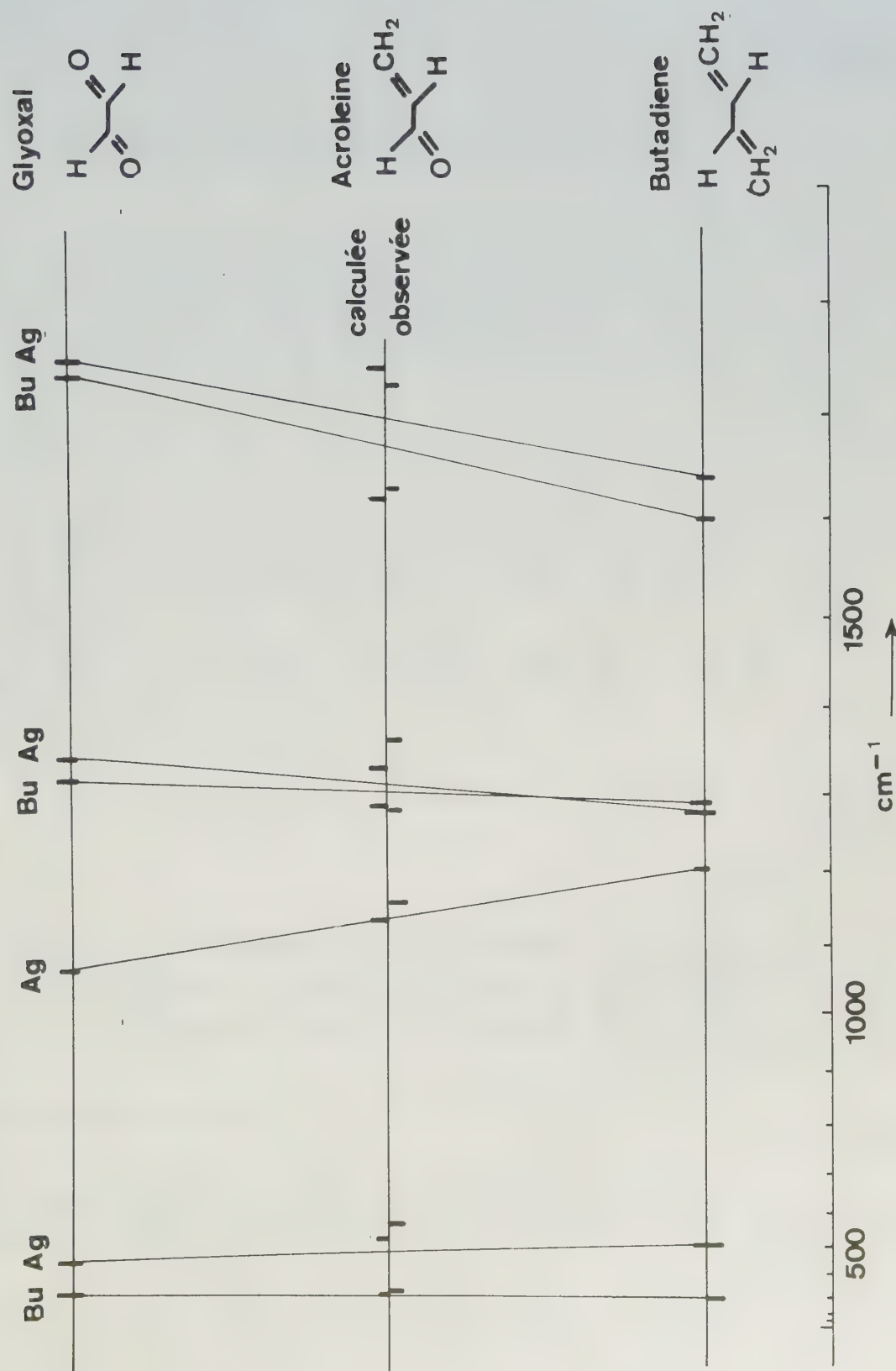


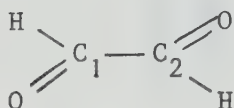
Figure V.1

En 1968, KUCHITSU a proposé une nouvelle géométrie que nous avons adoptée (cf. tableau III-4)

Le tableau V-3 donne les coordonnées internes retenues ainsi que leur numérotation.

TABLEAU V-3 -

NUMEROTATION DES COORDONNEES INTERNES RETENUES



1	2	3	4	5	
r_{CC}	$r_{\text{C}_1\text{H}}$	$r_{\text{C}_1\text{O}}$	$r_{\text{C}_2\text{O}}$	$r_{\text{C}_2\text{H}}$	
6	7	8	9	10	11
$\angle \text{OC}_1\text{H}$	$\angle \text{C}_2\text{C}_1\text{H}$	$\angle \text{C}_2\text{C}_1\text{O}$	$\angle \text{OC}_2\text{H}$	$\angle \text{C}_1\text{C}_2\text{O}$	$\angle \text{C}_1\text{C}_2\text{H}$
	12	13	14		
	$\gamma_{\text{C}_1\text{C}_2} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \end{array}$	$\gamma_{\text{C}_2\text{C}_1} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \end{array}$	$\tau_{\text{C}-\text{C}}$		

En ce qui concerne l'énergie potentielle, nous avons adopté une fonction potentielle du même type que pour les halogénures d'oxalyles, les constantes de force initiales étant celles du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde⁴³.

Nous désignerons par I le champ de force auquel nous sommes parvenus.

Nous avons alors eu connaissance du champ de force utilisé par KUCHITSU pour le glyoxal¹⁰⁶. Ce champ diffère de nôtre par l'introduction d'un terme⁶³ :

$$f_{\text{CCO},\text{CCO}} (\Delta\alpha_{\text{CCO}}, \Delta\alpha_{\text{CCO}})$$

TABLEAU V-4

CHAMPS DE FORCE CORRESPONDANTS AUX VIBRATIONS
DANS LE PLAN DU GLYOXAL

Numéro	constante (mdyne/Å)	I	II	K_1 K_2 K_3	C
1	K_{C-C}	1,90	3,25	3,25	5,6
2	$K_{C=O}$	12,80	10,62	10,60	10,5
3	K_{C-H}	3,64	3,88	3,90	4,35
4	H_{CCH}	0,06	0,24	0,200	-
5	F_{CCH}	0,50	0,22	0,200	-
6	H_{CCO}	0,42	0,37	0,375	-
7	F_{CCO}	0,42	0,41	0,410	-
8	H_{CHO}	0,296	0,30	0,357	-
9	F_{HCO}	0,83	0,61	0,610	-
12	$C_{O...H}$	0	-0,007	0	-
13	$f_{CO,CO}$	0	-0,89	-0,89	-0,8
14	$f_{CCO,CCO}$	0	0,225	0,225	-

TABLEAU V-5

GLYOXAL : FREQUENCES CALCULEES ET ATTRIBUTION DES

MODES DANS LE PLAN

Fréquences calculées
cm⁻¹

Fréquences observées -1 cm							Description du mode		
	K ₁	K ₂	K ₃	C	I	II			
A _g	ν ₁	2840	2846	2845	2852	2861	2841	2844	ν _{CH}
	ν ₂	1761	1751	1714	1829	1863	1734	1745	ν _{C=O}
	ν ₃	1341	1341	1339	1462	1334	1334	1338	δ _{HCO} + δ _{CCH}
	ν ₄	1063	1059	1025	985	979	1062	1060	ν _{CC} + δ _{CCO}
	ν ₅	542	541	539	526	485	555	550	δ _{CCO} + ν _{CC}
B _u	ν ₉	2840	2846	2846	2837	2845	2841	2836	ν _{CH}
	ν ₁₀	1732	1730	1733	1653	1826	1723	1730	ν _{C=O} + ν _{C-C}
	ν ₁₁	1310	1312	1350	1351	1291	1322	1312	δ _{HCO} + δ _{CCH}
	ν ₁₂	346	353	379	343	428	338	341	δ _{CCO}

Nous avons introduit ce terme dans nos calculs et sommes parvenus au champ de force final noté II.

Les champs de force obtenus figurent dans le tableau V-4 et le tableau V-5 donne les fréquences calculées.

V-3- ANALYSE DES MOUVEMENTS HORS DU PLAN -

La molécule de glyoxal possède trois vibrations hors du plan : deux de type A_g , une de type B_g . Les mouvements hors du plan ne sont pas couplés avec les mouvements plans ce qui nous permet de calculer ces deux types de vibrations indépendamment.

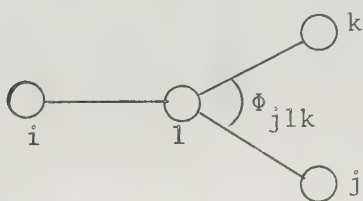
Nous désignerons par γ les déformations angulaires hors du plan et par τ la torsion autour de la liaison C-C.

Ces coordonnées sont définies dans le chapitre I, leur contribution dans la fonction potentielle s'écrit :

$$2V = \sum_{l=1,2} F_{\gamma} (\Delta\pi_l)^2 + F_{\tau} (\Delta\tau)^2 + f_{\gamma} \Delta\pi_1 \cdot \Delta\pi_2 + \sum_l f_{\tau} (\Delta\pi_l) (\Delta\tau)$$

$\Delta\pi$ étant la coordonnée hors du plan définie par :

$$\Delta\pi_{l-ijk} = \Delta\gamma_i \sin \phi_{jlk}$$



La matrice F_R correspondant aux vibrations hors du plan prend la forme

$$\begin{array}{c} \Delta\pi_1 \\ \Delta\tau \\ \Delta\pi_2 \end{array} \left[\begin{array}{ccc} F_{\gamma} & f_{\tau} & f_{\gamma} \\ f_{\tau} & F_{\tau} & f_{\tau} \\ f_{\gamma} & f_{\tau} & F_{\gamma} \end{array} \right]$$

CONSTANTES DE FORCE CORRESPONDANT AUX MOUVEMENTS
HORS DU PLAN
(en mdyn/cm)

n° s	Constante	KUCHITSU	Nos résultats
10	F_{γ}	0,48	0,494
11	F_{τ}	0,0515	0,052
16	f_{γ}	-0,049	-0,056
17	f	0,0048	0,005

FREQUENCES CALCULEES ET ATTRIBUTION

	Fréquences calculées		fréquences observées	Attribution
	KUCHITSU	Nos résultats		
A _u	802	802	802	γ_{CH}
	128	129	128	τ_{CC}
B _g	1048	1048	1048	γ_{CH}

TABLEAU V-6 (suite)

DISTRIBUTION DE L'ENERGIE POTENTIELLE DANS L'ESPACE
D'UREY - BRADLEY

	10	11	16	17
Fréquence				
1048	89,8	0	10,2	0
802	106,1	4,2	-12,1	1,8
128	7	96	- 0,8	-2,2

DISTRIBUTION DES ENERGIES POTENTIELLE ET CINETIQUE
DANS L'ESPACE DES COORDONNEES INTERNES

	12,12	13,13	14,14
Fréquence			
1048	44,9	44,9	0
	113,0	113,0	0
802	53,0	53,0	4,2
	78,2	78,2	153,7
128	3,5	3,5	96,0
	0	0	90,1

Nous devons déterminer quatre constantes de force à partir de trois fréquences, nous avons pour cela négligé d'abord f_τ et déterminé les autres constantes. Puis à l'aide de la méthode du paragraphe II-3 nous avons déterminé f_τ . Nos résultats figurent dans le tableau V-6.

V-4 - DISCUSSION DU CHAMP DE FORCE OBTENU -

En cours de rédaction de ce travail nous avons eu connaissance des résultats d'autres chercheurs ^{100, 106}, nous nous proposons à ce stade de faire une analyse comparative des champs de force obtenus.

KUCHITSU et ses collaborateurs ⁶³ après une étude de la géométrie du glyoxal par diffraction des électrons a calculé l'amplitude moyenne des vibrations à partir d'un champ de force quadratique. Les résultats auxquels nous sommes parvenus sont différents. Nous avons refait le calcul en utilisant les constantes données dans leur travail sans pouvoir reproduire les mêmes résultats. Les écarts mis en évidence impliquaient une erreur soit dans notre calcul, soit dans le leur. Après plusieurs échanges de correspondance, ces auteurs nous ont signalé les points suivants :

- la géométrie qu'ils ont utilisée dans leurs calculs n'est pas celle qu'ils ont décrite dans leur article ¹⁰⁷. Cependant les fréquences calculées à l'aide de la nouvelle géométrie ne diffèrent pas de façon significative de celles publiées (colonne K_1 et K_2 des tableaux V-4 et V-5).

- la description du terme $f_{\text{CCO},\text{CCO}}$ du champ de force dans leur article est incorrecte ; cette constante met en jeu les coordonnées de symétrie et non pas les coordonnées internes comme indiqué. Après correction, le champ de force publié aboutit aux fréquences de la colonne K_3 qui diffère encore de celle que nous obtenions en utilisant les mêmes constantes de force.

Ayant en notre possession leur programme, nous avons fait une analyse terme par terme de leur calcul ce qui nous a permis de nous rendre compte qu'en fait cette constante n'était pas exprimée en $\text{mdyne } \text{\AA}^{-1}/\text{rad}^2$ comme indiqué mais en $\text{mdyne } \text{\AA}/\text{rad}^2$.

Après introduction d'un facteur de mise à l'échelle adéquat nous avons reproduit l'ensemble K_3 à moins d'un cm^{-1} près ce qui nous a confirmé la validité de nos programmes.

Dans le cadre d'une étude des amplitudes moyenne de vibration de carbonyles conjugués, CYVIN et ses collaborateurs ¹⁰⁰ ont calculé les fréquences de vibration dans le plan du glyoxal en utilisant un champ de force de valence obtenu par raffinement. Nous donnons leurs résultats colonne C des tableaux V-4 et V-5.

A l'analyse du tableau V-5 nous constatons que l'ensemble noté II donne le meilleur accord avec l'expérience puisque nous ne pouvons retenir K_1 .

En ce qui concerne les valeurs des constantes de force nous constatons que la constante de répulsion $C_{O...H}$ prend une valeur quasi nulle.

La valeur $K_{C=O}=10,6$ mdyne/Å est une valeur raisonnable, voisine de celle admise pour les aldehydes. En revanche, la valeur $K_{CC}=3,25$ nous semble inacceptable. En effet si nous considérons l'ordre de liaison $\sigma = 1,075$ donné par COULSON⁴⁵ nous devons attendre une valeur K_{CC} de l'ordre de 2,30 mdyne/Å, résultat en accord avec la valeur trouvée pour $K_{C=O}$ qui indique que la délocalisation des électrons par conjugaison est quasi inexistante. Si la valeur de K_{CC} trouvée devait être retenue, elle serait très voisine de celle de la liaison C-C centrale dans le butadiène ($K_{CC}=3,82$)⁽²⁾, les caractéristiques du mouvement de torsion devraient l'être également, or il n'en est rien :

	butadiène	glyoxal
τ_{CC}	162 cm ⁻¹	128 cm ⁻¹
F_τ	0,112 mdyne.Å	0,052 mdyne.Å

Le champ de force que nous présentons n'est donc pas satisfaisant. Nous pouvons proposer deux explications :

- bien que nous ayons vérifié l'attribution globalement par la méthode isotopique de BRODERSEN, il se peut que certaines des fréquences symétriques non observées soient en fait localisées à une vingtaine de cm⁻¹ près (c'est à dire aux écarts du tableau V-2 près). Les fréquences ν_{CC} et $\nu_{C=O}$ de type A_g pourraient alors modifier les valeurs de convergence finale soit de K_{CC} , soit de $K_{C=O}$ ce qui supprimerait la contradiction que nous signalons.

- on peut envisager que la géométrie du glyoxal bien que très améliorée par KUCHITSU ne soit pas totalement exacte, CYVIN¹⁰⁰ indique notamment que les amplitudes moyennes de vibration calculées pour les liaisons CC et CH sont en désaccord avec les valeurs expérimentales.

Nous espérons pouvoir obtenir le spectre Raman de la molécule libre ce qui nous permettrait d'infirmier ou de confirmer la première hypothèse.

V-5- CONCLUSIONS -

Le spectre Raman de la molécule libre du glyoxal n'ayant jamais été observé, nous nous sommes efforcés de vérifier les attributions existantes en appliquant la règle de BRODERSEN.

Le champ de force déterminé à l'aide de cette attribution ne nous permet pas de dégager des propriétés de liaison . En effet les valeurs des constantes de force obtenues correspondent à une simple liaison pour C=O et une liaison partiellement double pour C-C.

Ce travail doit être considéré comme le point de départ d'une étude plus approfondie.

DISTRIBUTION DE L'ENERGIE POTENTIELLE DANS L'ESPACE UREY-BRADLEY

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	12	13	14
Fréquence												
2844	0,0	0,7	87,6	0,0	2,6	0,0	0,0	0,0	9,1	-0,0	0,1	-0,0
2836	0,1	0,7	87,5	0,2	1,8	0,3	0,0	0,0	9,2	-0,0	-0,1	0,2
1745	0,0	84,3	0,1	1,6	0,6	0,0	2,4	1,9	2,0	-0,0	7,1	-0,0
1730	8,9	77,7	0,3	9,4	1,3	1,6	0,3	4,4	1,7	-0,1	-6,5	1,0
1338	0,0	2,3	0,4	28,9	10,4	0,6	0,1	36,3	21,7	-0,5	0,2	-0,4
1312	6,7	12,7	0,5	15,5	2,9	4,9	1,2	32,0	22,1	-0,4	-1,1	3,0
1060	41,1	0,6	0,1	14,3	17,3	14,5	2,4	0,7	0,5	-0,3	-0,1	8,8
550	22,0	11,2	0,0	2,6	0,7	21,2	26,0	3,8	1,1	-0,4	-0,9	12,9
341	0,0	0,1	0,4	20,0	6,4	88,2	30,2	7,5	3,8	-2,9	0,0	-53,8

TABLEAU V-8

DISTRIBUTION DES ENERGIES POTENTIELLE ET CINETIQUE DANS L'ESPACE
DES COORDONNEES INTERNES

	1,1	2,2	3,3	4,4	5,5	6,6	7,7	8,8	9,9	10,10	11,11
Fréquence											
2844	0,0	52,9	0,4	0,3	47,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	0,0	52,6	1,6	1,5	50,3	0,0	0,1	0,6	0,0	0,4	0,0
2836	0,1	47,7	0,4	0,4	52,9	0,0	0,1	0,2	0,0	0,2	0,1
	1,4	50,2	1,6	1,8	55,6	0,0	1,4	5,3	0,0	5,4	1,4
1745	0,0	0,1	45,2	45,2	0,1	1,5	1,1	0,0	1,5	0,0	1,1
	0,0	0,0	74,8	74,8	0,0	4,0	4,5	0,1	4,0	0,1	4,5
1730	11,5	0,2	41,6	41,6	0,2	3,5	6,2	1,1	3,5	1,1	6,2
	59,5	0,1	68,1	68,1	0,1	9,3	25,8	9,1	9,3	9,1	25,8
1338	0,0	0,2	1,3	1,3	0,2	28,5	19,1	0,4	28,5	0,4	19,1
	0,0	0,0	1,2	1,2	0,0	45,8	47,8	2,2	45,7	2,2	47,8
1312	8,7	0,3	6,8	6,8	0,3	25,2	10,2	3,2	25,2	3,2	10,2
	26,4	0,1	6,5	6,5	0,1	39,6	25,2	16,5	29,7	16,5	25,2
1060	53,3	0,1	0,3	0,3	0,1	0,6	9,4	9,7	0,6	9,7	9,4
	104,4	0,0	0,2	0,2	0,0	0,6	15,0	31,7	0,6	31,7	15,0
550	28,5	0,0	6,0	6,0	0,0	3,0	1,7	14,1	3,0	14,1	1,7
	15,2	0,0	1,0	1,0	0,0	0,8	0,7	12,7	0,8	12,7	0,7
341	0,0	0,2	0,0	0,0	0,2	5,9	13,2	58,8	5,9	58,8	13,2
	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	2,1	19,5	0,6	19,5	2,1

C H A P I T R E - VI -

ETUDE DE L'ACIDE OXALIQUE (X = Y = OH)

Les spectres de vibration de l'acide oxalique, le plus simple des diacides carboxyliques ont fait l'objet de nombreuses publications depuis son étude au laboratoire ¹¹ mais aucun de ces travaux ¹⁸ ne permet soit l'attribution des fréquences aux modes fondamentaux, soit une compréhension de l'interaction des deux groupements carboxyliques.

L'acide oxalique est connu à l'état cristallin sous deux formes anhydres α et β , et comme di-hydrate (cf. fig. VI-1). Ces trois formes ont été étudiées par diffraction des rayons X (cf. chap.III). Le spectre Raman du dihydrate, a été étudié sur un monocristal par MARIGNAN ¹²², BARDET ¹¹ et WEIL ¹⁷⁸ et les spectres I.R. des trois formes par BELLAMY ¹⁸.

Nous désignerons par (I) la molécule libre d'acide oxalique : elle présente l'avantage de permettre l'étude de la même entité moléculaire placée dans différents environnements connus.

Dans ce travail nous nous proposons d'étudier la molécule libre.

On peut envisager les différentes structures suivantes selon les conditions expérimentales :

- comme monomère si on l'étudie à température élevée soit à l'état vapeur soit dans un solvant inerte. Comme aucune étude de (I) dans ces conditions ne semble avoir été faite, nous avons déterminé le spectre à l'état vapeur à 95°C.

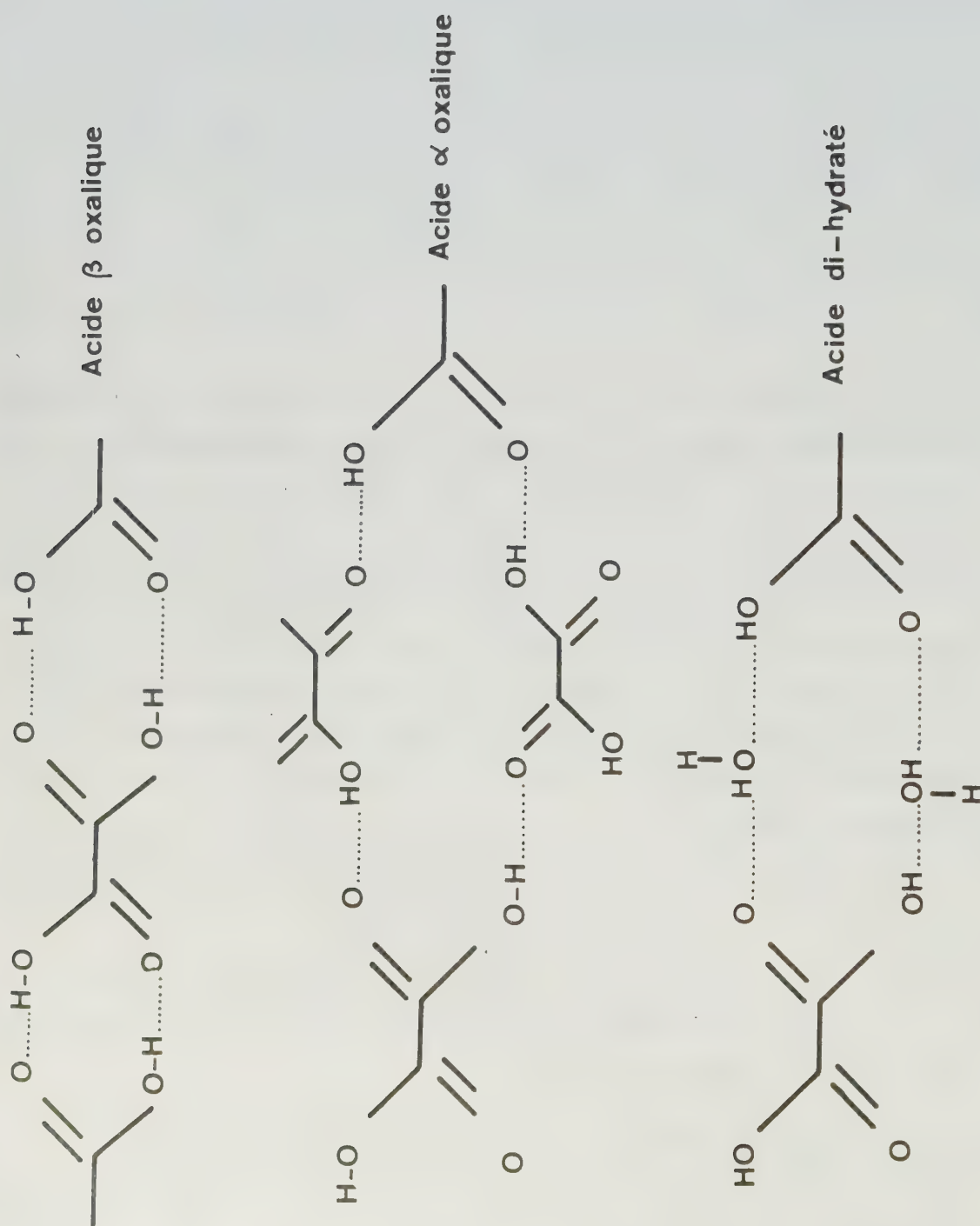


Figure VI.1

- Comme dimère par liaison hydrogène, soit à pression élevée en phase vapeur ou dans un solvant inerte, soit à l'état liquide ou cristallin. Les travaux de BELLAMY concernent surtout l'étude de la liaison H des diverses formes de l'acide d_0 et d_2 à l'état cristallin.

- Comme assemblage polyatomique dû aux liaisons hydrogène, assemblages autres que dimères dans des solvants polaires ou des liquides purs.

L'attribution des bandes aux vibrations fondamentales n'a pu être effectuée par simple analogie avec des molécules voisines (acide formique, acide acétique...). Nous avons été ainsi amené à analyser les enveloppes rotatoires des bandes et les modes fondamentaux. Cette analyse constitue la première partie de ce chapitre.

Dans une deuxième partie nous présentons nos résultats expérimentaux qui sont discutés dans la troisième partie donnant l'attribution de 17 des 18 fréquences fondamentales attendues pour la molécule libre ainsi qu'une fonction potentielle.

A partir de l'attribution de la molécule libre, nous déduisons celle des bandes du monocristal. Notamment, l'analyse des bandes de l'eau de cristallisation nous conduit à reprendre les conclusions de nombreux travaux antérieurs et à chiffrer les glissements de fréquence dus aux liaisons hydrogène.

VI-1 - PARTIE THEORIQUE -

I-1 - Symétrie des modes fondamentaux -

Les résultats du chapitre III concernant l'analyse dans l'espace des coordonnées internes pour une molécule $C_2O_2X_2$ doivent être complétés par les coordonnées se rapportant au groupe COH. Le tableau VI-1 donne par classe les modes attendus qui se décomposent en :

$$\Gamma = 7 A_g + 6 B_u + 3 A_u + 2 B_g$$

La molécule est de symétrie C_{2h} , les règles de sélection et d'activité des vibrations figurant dans les tableaux III-2 et III-3 sont donc valables.

TABLEAU VI-1

REPARTITION PAR CLASSE ET NUMEROTATION DES MODES FONDAMENTAUX

Mode approximatif et coordonnée interne	Numérotation	
	7 Ag	6 Bu
ν_{OH}	1	8
$\nu_{C=O}$	2	9
ν_{C-C}	3	10
δ_{COH}	4	11
ν_{CC}	5	-
$\left[\begin{array}{l} \delta_{CC=O} \\ \delta_{OC=O} \\ \delta_{C-C-O} \end{array} \right]$	6	12
	7	13
	2 Bg	3 Au
$\gamma_{C-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}}$	14	16
$\tau_{\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix} - O - H}$	15	17
$\tau_{\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix} - C - \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}}$	-	18

I-2 - Enveloppes rotatoires des bandes de vibration -

La structure fine rotatoire des bandes de vibration n'a pas été résolue : ceci d'une part à cause du poids moléculaire élevé et d'autre part à cause de la dispersion insuffisante du spectromètre utilisé.

Nous avons adopté la géométrie obtenue par SHIBATA ¹⁵⁸.

Les valeurs calculées des moments principaux d'inertie et des paramètres d'asymétrie sont données dans le tableau VI-2 pour les deux espèces isotopiques. Les symboles (X), (X), (Z) dans les lignes I_A , I_B , I_C donnent la correspondance des axes principaux (A, B, C) avec les axes de laboratoire dont ils proviennent ¹⁷⁴.

L'ensemble des paramètres d'asymétrie est composé de deux paires de "paramètres orthogonaux" (κ et ρ ; β et Π) ¹⁷³.

Les paramètres κ et ρ sont définis de façon habituelle alors que β et Π sont des paramètres nouveaux dont la définition est la suivante :

$$\Pi = ((I_B/I_A - 1)^2 + (I_B/I_C - 1)^2)^{1/2}$$

$$\beta = ((I_A - I_C) + I_C(I_B - I_A)) / (I_A \cdot I_C)$$

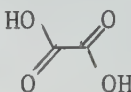
Nous avons obtenu les coordonnées principales atomiques et les matrices de transformation entre un référentiel de gravité (axes parallèles à X, Y, Z dont l'origine est située au centre de gravité) et le référentiel principal (A, B, C). Nous avons pu ainsi déterminer l'angle entre les liaisons et les axes principaux les plus proches et obtenir pour certains modes vibratoires le type de bande et la forme de l'enveloppe. Les séparations sont données dans le tableau VI-2. Ces valeurs représentent les séparations des branches latérales pour les bandes de vibration dont le vecteur électrique est orienté suivant un axe principal. Les vibrations fondamentales pour une molécule de symétrie C_{2h} produisent des bandes hybrides.

Nous avons calculé la séparation des bandes hybrides à partir des relations de SETH-PAUL ¹⁵⁷. Ces résultats figurent dans le tableau VI-3, ils nous ont grandement aidé dans l'attribution des bandes à l'état gazeux.

L'approximation semble correcte : par exemple pour $\nu_{C=O}$, on mesure une séparation PQ de 14 cm^{-1} pour une valeur calculée de $14,3 \text{ cm}^{-1}$. Nous espérons pouvoir vérifier ces résultats sur d'autres bandes lorsque nous aurons à notre disposition une cuve plus longue pour effectuer les mêmes mesures.

TABLEAU VI-2

CARACTERISTIQUES CALCULEES

				
Caractéristique globale du rotateur		Rotateur à toupie asymétrique allongé		
Moments principaux (g. cm ² . 10 ⁻⁴⁰)	I _A	135,6017 (X)		
	I _B	250,5950 (Y)		
	I _C	386,1957 (Z)		
Paramètres d'asymétrie	κ	-0,4144		
	Π	0,9178		
	β	0,4969		
	ρ	1,1991		
Symétrie		C _{2h}		
Bande enveloppe		//	⊥	
Séparation calculée 112°C (cm ⁻¹)		A	B	C
		Δν (A)=17,60	Δν (B)=13,72	Δν (C)=26,41

// bande parallèle, ⊥ bande perpendiculaire,

Δν séparation des branches latérales.

TABLEAU VI-3

ANGLES DES LIAISONS PAR RAPPORT AUX AXES PRINCIPAUX, STRUCTURE ROTATOIRE
DES BANDES CORRESPONDANTES ET SEPARATION

Liaison		O H	C=O
Angle	Axe // au $\begin{cases} I_A \\ I_B \end{cases}$	28°	80°
	moment	62°	10°
Vibration		$\nu_{(O-H)}$	$\nu_{(C=O)}$
Enveloppes	Bande	//	$\perp$
	Enveloppe	A//B	B $\perp$ A
Séparation calculée (cm ⁻¹)		$\Delta\nu_{(A/B)}=16,2$	$\Delta\nu_{(B \perp A)}=14,3$
Séparation mesurée (cm ⁻¹)		$\Delta\nu_1 = 17$	$\Delta\nu_9 = 14$

I-3 - Calcul a priori des fréquences -

Nous avons exécuté le calcul en choisissant les coordonnées internes du tableau VI-4.

TABLEAU VI-4

CHOIX ET NUMEROTATION DES COORDONNEES INTERNES

$ \begin{array}{c} \text{H}_1 - \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C}_1 = \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} - \begin{array}{c} \text{C}_2 = \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} - \text{H}_2 \end{array} $							
1	2	3	4	5	6	7	
R_{C-C}	R_{C_1-O}	$R_{C_1=O}$	$R_{C_2=O}$	R_{C_2-O}	R_{O-H_2}	R_{O-H_1}	
8	9	10	11	12	13	14	15
$\alpha_{OC_1=O}$	$\alpha_{C_2C_1-O}$	$\alpha_{O=C_1C_2}$	$\alpha_{OC_1=O}$	$\alpha_{OC_2=O}$	$\alpha_{C_1C_2=O}$	$\alpha_{C_1OH_1}$	$\alpha_{C_2OH_2}$
16	17	18	19	20			
$\gamma_{C_2C_1=O}$	$\gamma_{C_1C_2=O}$	$\tau_{C_1-C_2}$	$\tau_{H_1O=C_1}$	$\tau_{H_2O=C_2}$			

En transférant les constantes de force de l'acide acétique⁶² données dans le tableau VI-5 et la géométrie de SHIBATA¹⁵⁸, nous obtenons les résultats du tableau VI-5 pour les espèces d_0 et d_2 . Ces résultats sont reportés dans la figure VI-6. Les écarts entre $\nu_{C=O}$ calculés et expérimentaux sont dus au fait que nous n'avons pas introduit la constante $f_{CO,CO}$ (voir chapitre IV).

TABEAU VI-5

CHAMP DE FORCE INITIAL (en mdyne/Å) et NUMEROTATION DES CONSTANTES

1 K_{CC} = 2,25	5 $H_{CC=O}$ = 0,93	6 F_{CCO} = 1,09	13 H_{γ} = 0,47
2 $K_{C=O}$ = 10,70	7 H_{CC-O} = 0,63	8 F_{CC-O} = 1,22	14 $H_{\tau_{CC}}$ = 0,052
3 K_{C-O} = 4,43	9 H_{OCO} = 0,20	10 $F_{OC=O}$ = 0,49	15 $H_{\tau_{CO}}$ = 0,145
4 K_{O-H} = 6,55	11 H_{COH} = 0,44	12 F_{COH} = 0,45	

RESULTATS DU CALCUL A PRIORI

n° des fréquences	7 A_g							3 A_u		
	1	2	3	4	5	6	7	16	17	18
Espèce d_o	3493	1950	1412	1211	818	710	444	668	377	64
Espèce d_2	2543	1949	1372	996	761	698	432	549	333	63

n° des fréquences	6 B_u						2 B_g	
	8	9	10	11	12	13	14	15
Espèce d_o	3492	1810	1324	1187	617	386	692	600
Espèce d_2	2542	1808	1216	980	584	370	673	457

VI-2- PARTIE EXPERIMENTALE -

2-1- Préparation et propriétés des produits.

L'acide dihydraté provenait de la firme PROLABO. Il a été purifié par cristallisations successives. Par sublimation sous vide à 95°C, nous avons obtenu la forme β .

L'acide oxalique se décompose très rapidement à partir de 115° et sa décomposition a fait l'objet de nombreux travaux tant à l'état solide³⁶ qu'en solution¹⁰⁵ ou à l'état vapeur (espèce d_0 et d_2)¹¹⁰.

En phase vapeur, à partir de 115°, (I) se décompose en CO_2 et HCO_2H . Afin de ne pas être gênés par cette décomposition, nous avons été amenés à évaporer notre échantillon à 95°C. La tension de vapeur du produit dans la cuve est celle de la vapeur saturée, soit à cette température 0,25 mm Hg¹³³. Cette tension très faible n'a pas permis d'obtenir une quantité de produit volatilisé très grande ce qui explique la faible intensité des bandes observées. C'est une des difficultés rencontrées, nous envisageons de reprendre cette étude avec une cuve plus longue.

L'espèce d_2 a été obtenue par plusieurs échanges successifs de l'acide anhydre dans l'eau lourde à 96%. La rapidité des échanges du deuterium avec l'hydrogène qui croît avec la température ne nous a pas permis d'obtenir un acide d_2 sans trace d'acide d_0 . C'est la raison pour laquelle nous ne présentons pas le spectre de l'espèce d_2 à l'état vapeur.

2-2- Spectres de vibration .

Les spectres infrarouge des poudres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre PERKIN-ELMER 457 ou d'un LEITZ III^{-G} (équipé de prisme NaCl, BrCs ou de réseaux suivant la région explorée), ceux de la solution aqueuse sur un spectromètre PERKIN-ELMER 521 dans une cellule à fenêtre en Ag Cl d'épaisseur 0,02 mm.

Les spectres à l'état vapeur ont pu être pris grâce à une cuve chauffante mise au point par TABACIK¹⁷¹ et furent enregistrés sur un spectromètre PERKIN ELMER 225.

Nous remercions A. SOURNIA (C.S.U. de Perpignan) qui a bien voulu enregistrer les spectres infrarouge des solutions aqueuses

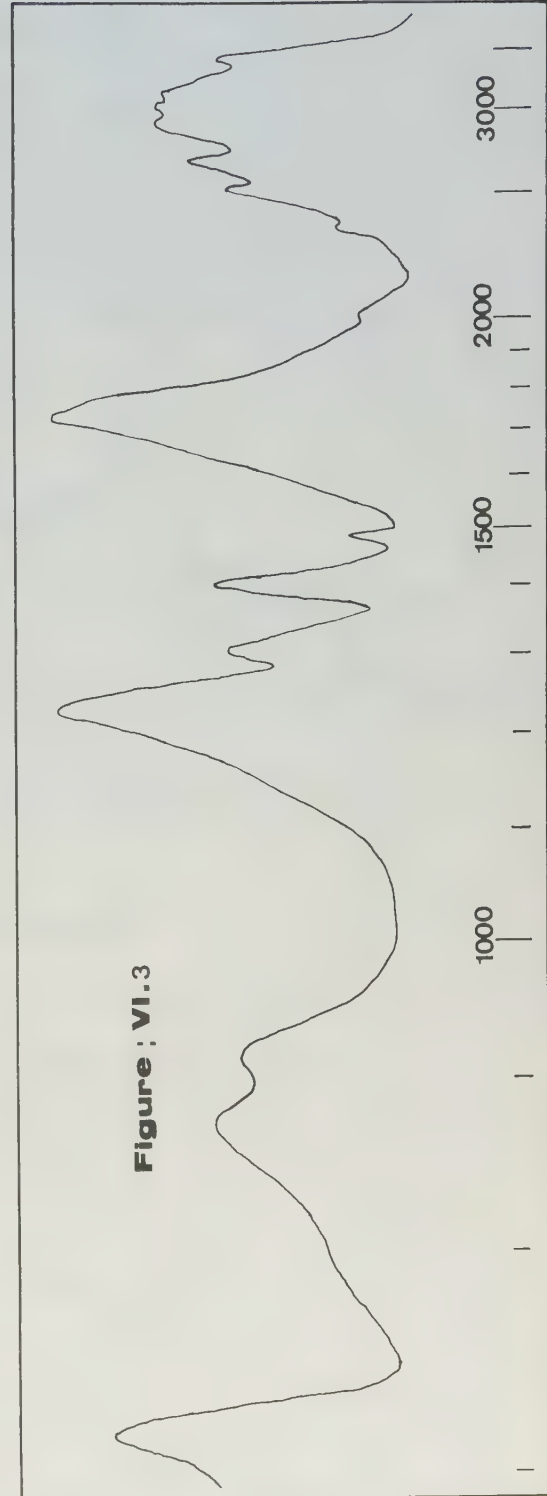
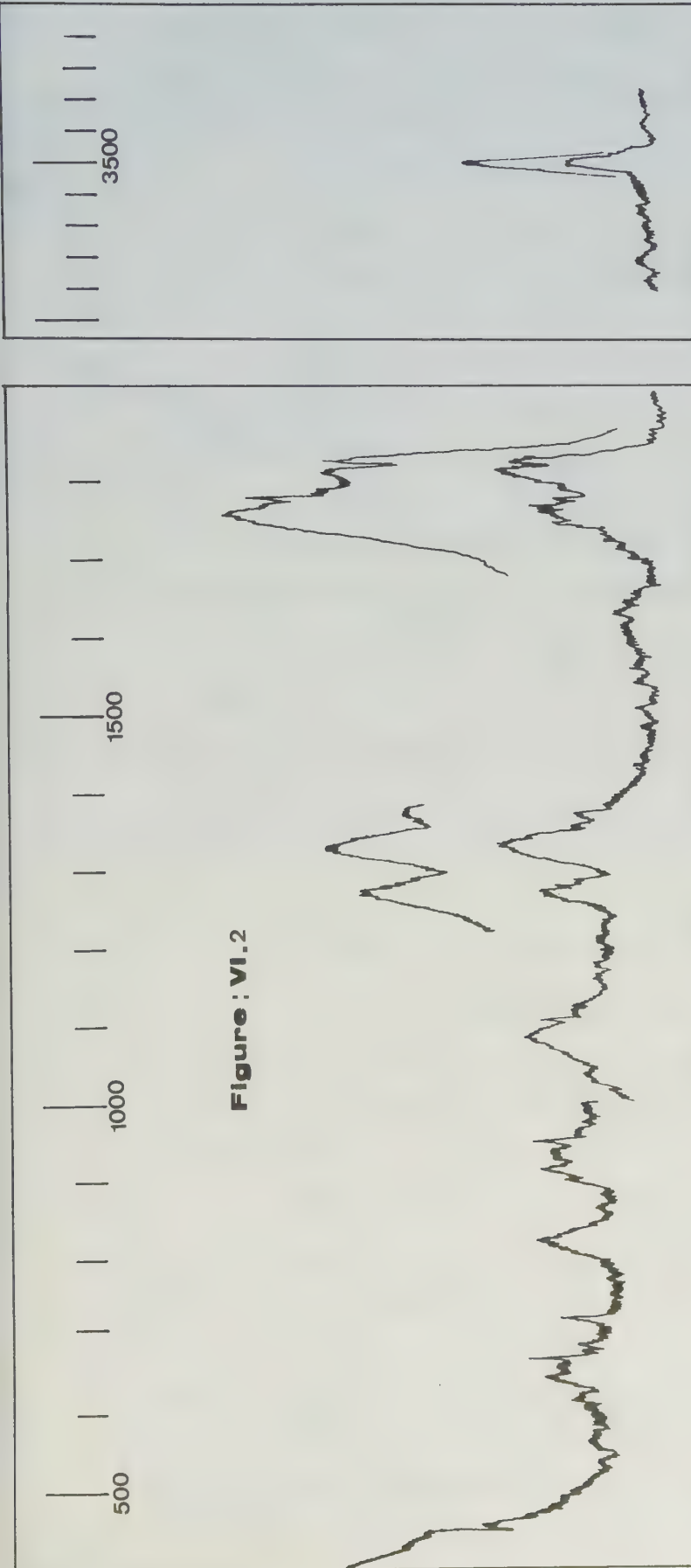
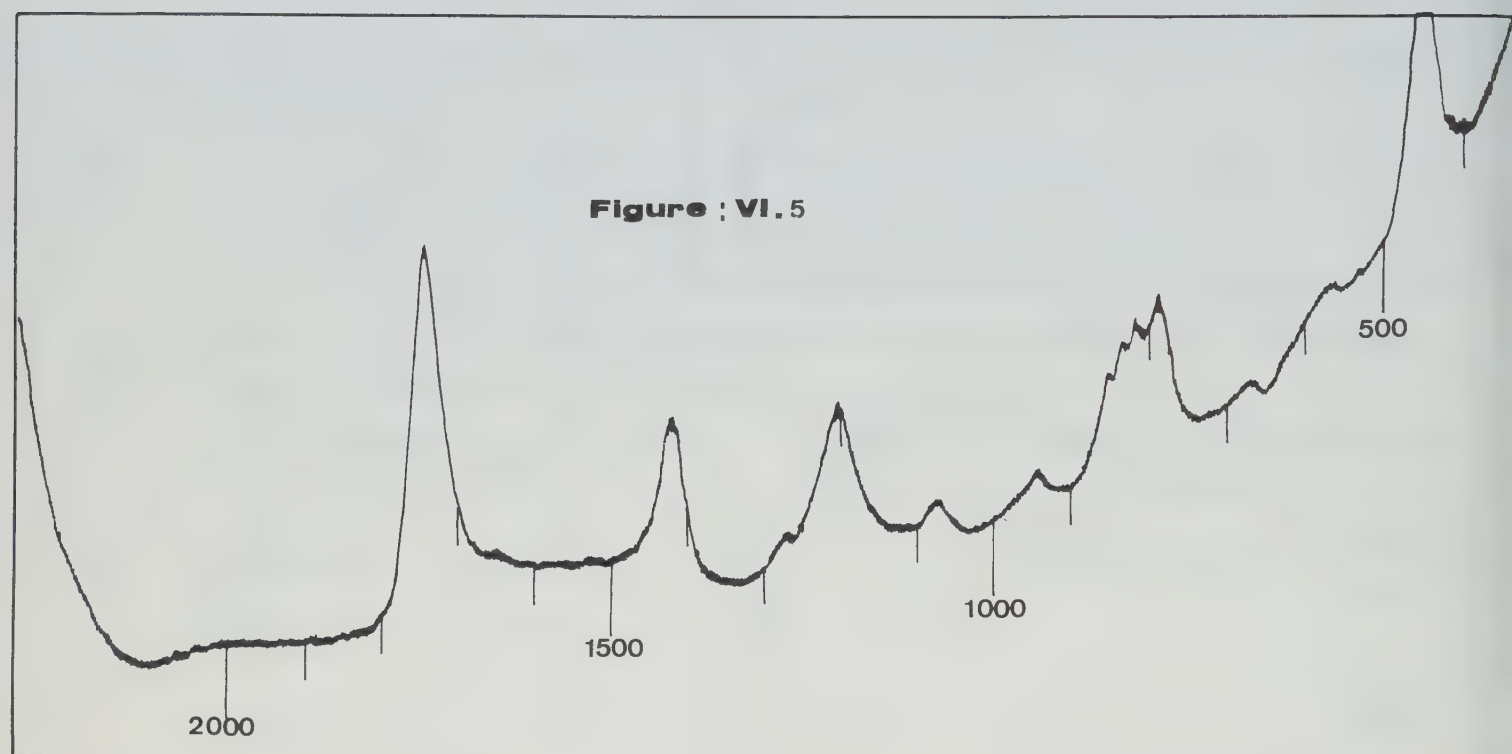
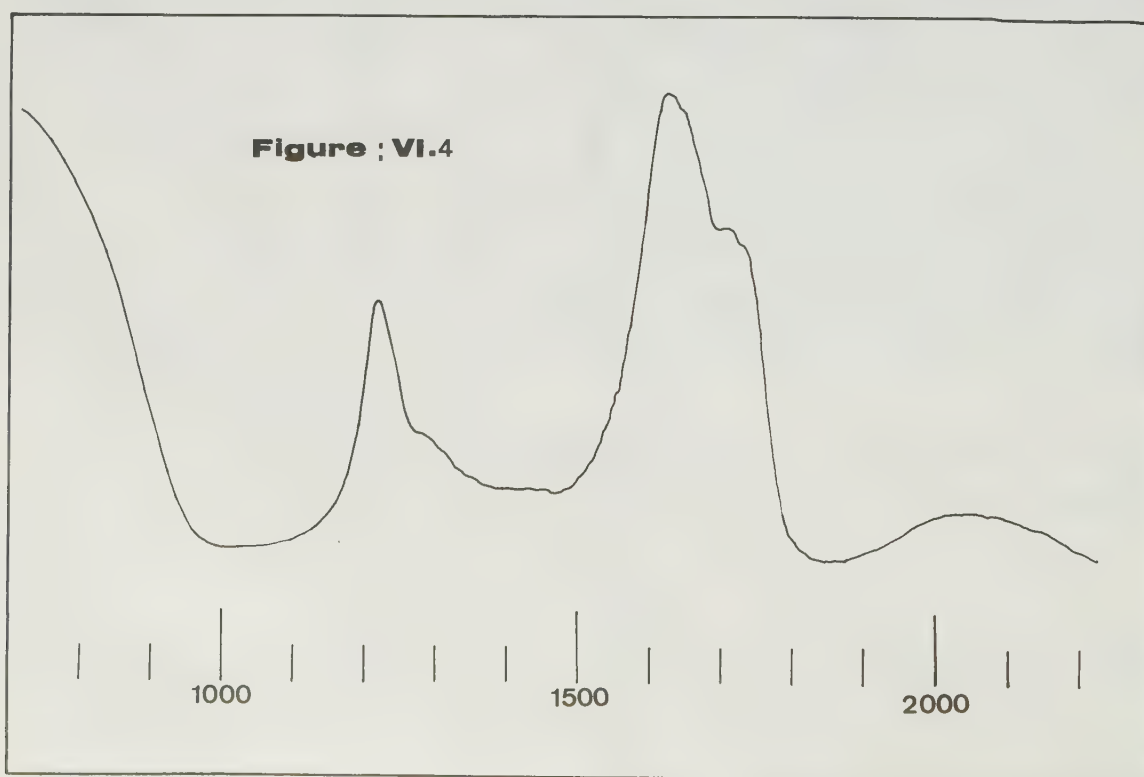


Figure : VI.5**Figure : VI.4**

Les spectres de diffusion Raman furent d'abord enregistrés sur plaque photographique KODAK 103 a 0 à l'aide d'un spectrographe HUET B II et d'une lampe hélicoïdale à mercure. L'importance du fond continu, déjà signalé par BARDET¹¹, nous a amené à utiliser un spectrophotomètre CODERG PH1 dont la source excitatrice était un laser He-Ne (puissance 50 mW) de la société SPECTRA-PHYSICS.

Nous donnons les spectres obtenus comme suit :

Figure VI-2 - Spectre infrarouge état vapeur.

Figure VI-3 - Spectre infrarouge des pastilles dans KBr.

Figure VI-4 - Spectre infrarouge de la solution aqueuse.

Figure VI-5 - Spectre Raman solution aqueuse - espèce d_2 .

Le tableau VI-6 regroupe les résultats expérimentaux obtenus, ainsi que la figure VI-6 (espèces d_0 et d_2).

VI-3 - SPECTRES DE LA MOLECULE LIBRE -

3-1- Attribution du spectre - Description des modes.

Les résultats du §-I furent très utiles pour l'attribution ; la figure VI-6 permet de suivre la discussion que nous ferons par régions spectrales. L'ensemble de nos résultats figure dans le tableau VI-8 donnant la description des modes que nous avons obtenus à l'aide de distributions d'énergie potentielle et cinétique et des projections cartésiennes des modes (tableaux VI-9, VI-10).

Région au-dessus de 2000 cm^{-1}

La bande à 3489 (état vapeur) est attribuée sans difficulté à ν_8 . La valeur $\nu_1 = 3492$ du tableau VI-8 est celle donnée par le calcul, car nous ne pouvons retenir la fréquence 3484 cm^{-1} indiquée par WEIL¹⁷⁸ dans le monocristal (cf. discussion VI-4).

Région entre 1500 et 2000 cm^{-1}

Dans le spectre Raman ν_2 apparaît intense et donne dans le monocristal l'ensemble 1749 (Ag) et 1739 (Bg).

Dans le spectre d'absorption (vapeur) nous trouvons une bande B1A ν_9 à 1820 et une autre bande à 1760 dont la structure n'apparaît pas. La structure de la bande à 1820 nous la fait retenir comme fondamentale $\nu_{C=O}$, la forte intensité de la bande à 1760 considérée comme combinaison s'explique si l'on admet une résonance de Fermi entre ces deux bandes.

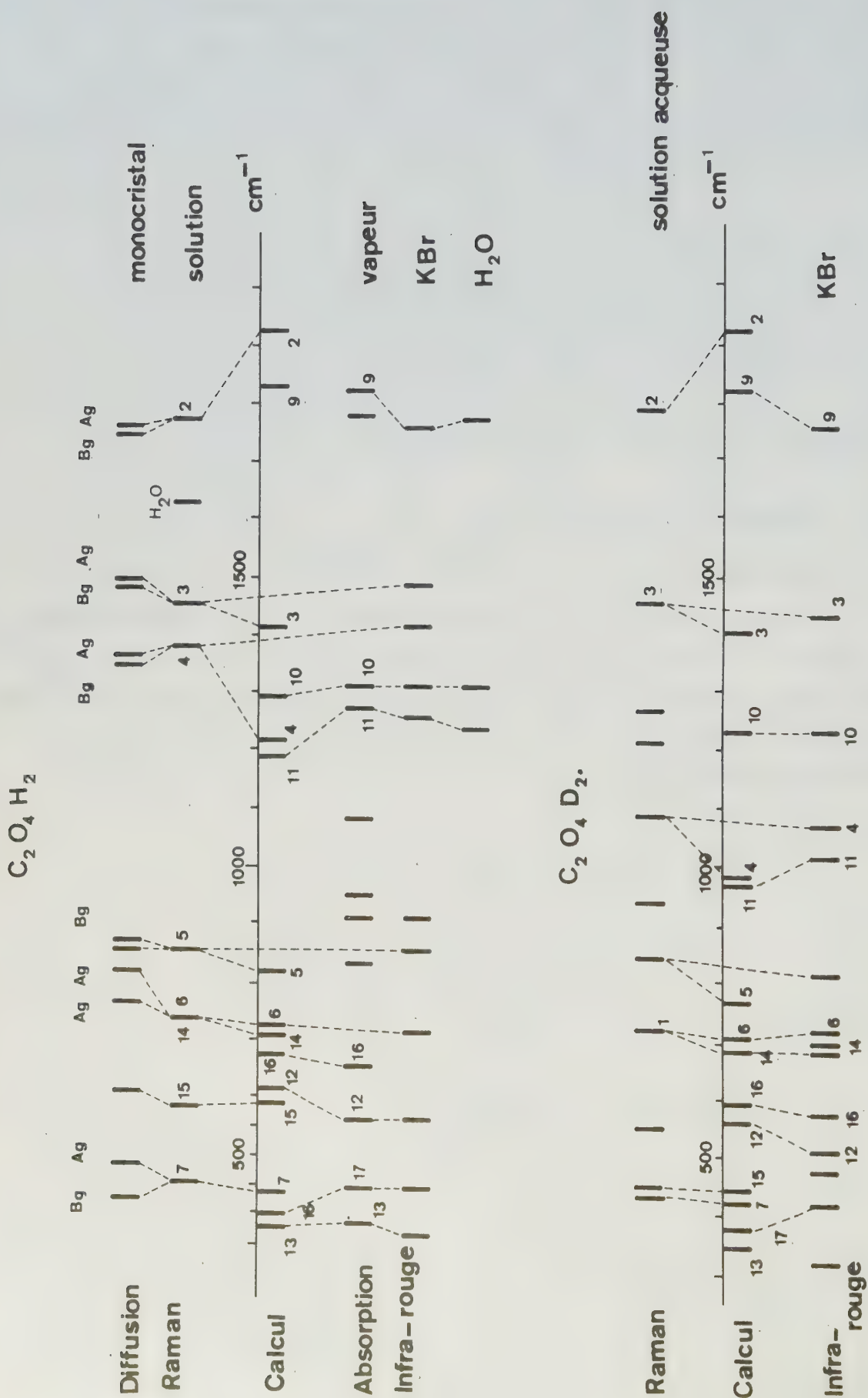


Figure VI.6

Dans ce cas (cf. appendice)

$$R = 1,92$$

$$\nu_+^o = 1790 + 30 \times 0,322 = 1790 + 9,66 \approx 1800 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_-^o = 1790 - 10 = 1780 \text{ cm}^{-1}$$

La fondamentale non perturbée est donc $\nu_9 = 1800 \text{ cm}^{-1}$ et la combinaison $\nu_7 + \nu_{10} = 1324 + 456 = 1780 \text{ cm}^{-1}$.

Dans le spectre de l'espèce d_2 dans le KBr cette bande est peu touchée.

Région entre 1000 et 1500 cm^{-1}

On doit s'attendre à quatre bandes dans cette région, aux modes symétriques ν_3 et ν_4 correspondent dans le monocristal les ensembles 1493 (Ag), 1487 (Bg) et 1365 (Ag), 1355 (Bg). Ces deux modes symétriques se retrouvent dans le spectre infrarouge de la poudre cristalline dispersée dans KBr.

Dans l'espèce d_2 , ν_3 bouge très peu alors que ν_4 glisse à 1078 cm^{-1} dans le spectre de la solution. Remarquons que ces deux modes symétriques sont également présents dans le spectre en pastille KBr.

Les modes symétriques ν_{10} et ν_{11} sont présents dans les spectres de la vapeur, et en pastille KBr. Par deutération les fréquences diminuent beaucoup, surtout ν_{11} .

La bande située à 1364 cm^{-1} s'explique comme la combinaison $\nu_2 - \nu_{13}$, celle à 1105 cm^{-1} par $\nu_7 + \nu_{16}$.

Région entre 500 et 1000 cm^{-1}

Quatre vibrations symétriques (ν_5 , ν_6 , ν_{14} et ν_{15}) et deux antisymétriques (ν_{12} et ν_{16}) sont prévues dans cette région; ν_5 est une fréquence couplée qui par deutération bouge très peu.

(I) cristallise à raison de 2 molécules par maille, donc à chaque vibration interne symétrique doit correspondre dans le monocristal un ensemble de 2 raies Ag et Bg en diffusion Raman. Dans le spectre du monocristal les deux raies à 737 et 791 cm^{-1} sont de type Ag. Composantes symétriques de deux ensembles distincts elles doivent correspondre à deux fréquences fondamentales

INFRAROUGE

R A M A N

Etat vapeur				pastille KBr						Sol. H ₂ O	Monocrystal		Solution D ₂ O	
type	branche	ν (cm ⁻¹)	attribution	Sol. aqueuse	Acide α^a		Acide β		Acide 2H ₂ O		Attribution			
					d ₀	d ₂	d ₀	d ₂	d ₀	d ₂				
A/B	Q	3484	ν_8 (Bu)		3285		3440		3440			c	3489 Bg	
					3114		3120					b	3477 Ag	
							3020							
					2931				2920			c	3440 Bg	
					2618	2348	2900							
					2548	2008	2520		2641	2625				
B1A	QR	1824					2210					2035 Ag		
		1820	ν_8 (Bu)						2533 ^a					
	PQ	1810					2093							
									1904 ^a					
					1756	1770						1749 Ag		
		1760	$\nu_7+\nu_{10}$	1750	1722	1747	1735	1730	1700	1705	1750	ν_2 (Ag)	1739 Bg	1746 P ν_2
					1697	1704								
			H ₂ O	1640				1690			1640	H ₂ O		
					1565					1513 ^a		1493 Ag		
							1482		1446 ^a		1450	ν_3 (Ag)	1487 Bg	
B	QR	1372			1397		1400	1435						1432 P ν_3
		1364	$\nu_2-\nu_{13}$		1348						1384	ν_4 (Ag)	1365 Ag	
	PQ	1358										1355 Bg		
A		1324		1300			1300			1300				
			ν_{10} (Bu)			1299		1264	1260					1268
	R	1285								1279 ^a				
	Q	1282				1254								1205 D ₂ O
B	Q	1279	ν_{11} (Bu)	1220			1229		1200					
	R	1270												
					1176					1133 ^a				
	R	1118								1105				
C	Q	1105	$\nu_7+\nu_{16}$					1065						1078 P ν_4
						1006								
	R	962				983		1043 ^a						
C	Q	949	$\nu_{13}+\nu_{15}$											
	P	935												945
C	Q	913	$\nu_7+\nu_{17}$				910							
	P	899												
							868	873 ^a			852	ν_5 (Ag)	850 Bg	855 P
	R	829												834 D
A	Q	821	$\nu_{13}+\nu_7$	817										818 P ν_6
						806		810 ^a						
	Q	720	$\nu_{11}+\nu_{15}$		688		712		720		724	ν_6 (Ag)	791 Ag	682 ν_6
												ν_{14} (Bg)	737 Ag	ν_4
C	Q	668	ν_{16}		648	670	670		690					
									680					
									675					
		565	ν_{12} (Bu)				550				575	ν_{15} (Bg)	573	564
C	Q	452	ν_{17} (Au)				485	475	480					
									465	456	ν_7 (Ag)	482 Ag	453	ν_{15}
												422 Bg	434	ν_7
A,B		380	ν_{13} (Bu)				364				388	$\nu_5-\nu_7$		
							340		325					367 $\nu_5-\nu_7$
								320						344

Sauf indication les fréquences du monocristal sont celles données par BARDET ¹¹

a) valeurs données par BELLAMY ¹⁸

b) valeurs données par MARIGNAN 122

c) valeurs données par WEIL 178

TABEAU VI - 7

CONSTANTES DE FORCE FINALES

K_{CC}	= 2,28	$H_{CC=O}$	= 0,69	$F_{CC=O}$	= 1,15	$f_{CO,CO}$	= - 0,79
$K_{C=O}$	= 10,15	H_{CC-O}	= 0,35	F_{CC-O}	= 1,35	$f_{CCO,CCO}$	= 0,20
K_{C-O}	= 4,67	H_{OCO}	= 0,30	F_{OCO}	= 0,55	$f_{C-O,C-O}$	= - 0,05
K_{OH}	= 6,55	H_{COH}	= 0,59	H_{COH}	= 0,42	$C_{O...O}$	= 0,10
						$C_{O...H}$	= - 0,08

ACCORD FREQUENCES OBSERVEES ET CALCULEES

Classe A_g		1	2	3	4	5	6	7
n°s								
Obs.		-	1750	1450	1384	852	724	456
calc.		3490	1782	1454	1380	813	680	447
Classe B_u		8	9	10	11	12	13	
n°s								
Obs.		3484	1800	1324	1280	565	380	
calc.		3490	1837	1263	1231	599	363	

TABLEAU VI-8

DESCRIPTION DES MODES VIBRATOIRES PAR CLASSE

Numéro de la vibration	Espèce d ₀		Espèce d ₂	
	ν (cm ⁻¹)	Description	ν (cm ⁻¹)	Description
1	(3492) ^a	ν_{OH}	(2544) ^a	ν_{OD}
2	1750	$\nu_{C=O}$	1746	$\nu_{C=O}$
3	1450	$\nu_{C-O} + \nu_{CC} + \delta_{COH}$	1432	$\nu_{CO} + \nu_{CC} + \delta_{COD}$
4	1384	δ_{COH}	1078	$\delta_{COD} + \nu_{CO} + \delta_{CC-O}$
5	852	$\nu_{CC} + \nu_{C-O} + \delta_{CC-O}$	818	$\nu_{CC} + \delta_{COD}$
6	724	$\delta_{CC=O} + \nu_{C-O}$	682	$\delta_{CC=O} + \nu_{CC}$
7	456	$\delta_{CC-O} + \delta_{OCO}$	434	$\delta_{CC-O} + \delta_{OCO}$
8	3484	ν_{OH}	(2544) ^a	ν_{OD}
9	1800	$\nu_{C=O}$	1730	$\nu_{C=O}$
10	1324	$\nu_{C-O} + \delta_{COH} + \nu_{C-C}$	1264	ν_{C-O}
11	1280	$\nu_{C-O} + \delta_{COH}$	1008	$\delta_{COD} + \nu_{C-O}$
12	565	$\delta_{OCO} + \delta_{CC=O}$	505	$\delta_{CC=O} + \delta_{OCO}$
13	380	$\delta_{CC-O} + \delta_{CC=O}$	322	$\delta_{CC-O} + \delta_{CC=O}$
14	724	τ_{C-O}	682	$\tau_{C-O} + \gamma_{CC \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}}$
15	575	$\gamma_{C-C \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}}$	453	$\gamma_{CC \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}} + \tau_{C-O}$
16	668	τ_{C-O}	570	$\tau_{C-O} + \gamma_{CC \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}}$
17	452	$\gamma_{CC \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}}$	410	$\gamma_{CC \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}} + \tau_{C-O}$
18	(120) ^b	τ_{C-C}	(120) ^b	τ_{CC}

a - Valeur non observée donnée par le calcul

b - Valeur non observée donnée par analogie avec les molécules de la même série.

TABLEAU VI-9

DISTRIBUTION DE L'ENERGIE POTENTIELLE DANS L'ESPACE UREY-BRADLEY

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fréquences												
3492	0	0	0	96,1	0	0	0	0,1	0	0	0	3,8
3484	0	0	0	96,1	0	0	0	0	0	0	0	3,8
1800	0,2	56,7	11,2	0	13,7	2,3	13,2	3,2	0	0,1	1,4	0,3
1750	0	78,3	6,6	0	0	4,6	1,3	0,5	0,3	0,2	2,1	0,2
1450	21,7	6,2	12,8	0,3	12,1	2,8	1,0	3,5	4,0	1,2	21,3	11,7
1384	0	0,5	10,6	0,4	3,4	1,2	1,7	5,4	2,1	0,6	51,9	22,9
1324	6,4	15,3	11,9	0,2	3,0	-0,1	0	0,2	0,6	1,8	51,1	10,4
1280	0	4,3	46,2	0	5,6	3,9	0,5	11,8	1,9	2,8	21,3	2,2
852	14,6	17,4	10,0	0,1	0,4	21,6	11,0	11,1	2,0	7,5	2,7	2,9
724	0	5,0	33,5	0	16,3	10,5	8,4	19,3	0,1	2,2	0	2,4
565	0	3,2	12,0	0,1	29,8	10,5	8,8	2,1	15,0	19,5	1,2	2,2
456	3,6	0,4	0,2	0,1	11,3	12,5	20,6	23,7	14,1	11,3	0,3	0,1
380	0	0,1	0,3	0,1	27,2	12,1	40,0	22,4	0,8	0,8	0,4	0,2

TABEAU VI-10

DISTRIBUTION DES ENERGIES POTENTIELLE ET CINETIQUE DANS L'ESPACE DES COORDONNEES INTERNES

	1,1	2,2	3,3	4,4	5,5	6,6	7,7	8,8	9,9	10,10	11,11	12,12	13,13	14,14	15,15
Fréquences															
3492	0	0	0	0	0	49,5	50,7	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0,4	0	0	0,4	51,5	52,8	0	0	0	0	0	0	0	0
3484	0	0	0	0	0	50,7	49,5	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0,5	0	0	0,5	52,8	51,5	0,1	0,9	0	0	0,1	0,9	0	0
1800	0,4	7,6	31,0	31,0	7,6	0	0	0	10,5	9,8	9,8	0	10,5	0,9	0,9
	3,5	37,2	74,9	74,9	37,2	0	0	0,2	144,6	97,2	97,2	0,2	144,6	2,5	2,5
1750	0	4,5	42,8	42,8	4,5	0	0	0,3	1,1	0	0	0,3	1,1	1,4	1,4
	0	18,8	89,1	89,1	18,8	0	0	1,1	12,7	0	0	1,1	12,7	3,1	3,1
1450	55,3	8,8	3,4	3,4	8,8	0,1	0,1	3,5	0,8	8,6	8,6	3,5	0,8	14,1	14,1
	254,3	22,4	4,3	4,3	22,4	0	0	8,4	5,5	44,8	44,8	8,4	5,5	19,3	19,3
1384	0	7,2	0,3	0,3	7,2	0,2	0,2	1,8	1,4	2,4	2,4	1,8	1,4	34,3	34,3
	0	15,6	0,3	0,3	15,6	0	0	3,7	8,2	10,7	10,7	3,7	8,2	39,8	39,8
1324	16,3	8,1	8,3	8,3	8,1	0,1	0,1	0,5	0	2,1	2,1	0,5	0	33,8	33,8
	55,0	15,3	7,8	7,8	15,3	0	0	0,8	0	8,2	8,2	0,8	0	34,1	34,2
1280	0	31,6	2,3	2,3	31,6	0	0	1,6	0,4	4,0	4,0	1,6	0,4	14,0	14,0
	0	57,1	2,1	2,1	57,1	0	0	2,8	1,9	14,8	14,8	2,8	1,9	13,7	13,6
852	37,2	6,9	9,5	9,5	6,9	0	0	1,7	8,8	0,3	0,3	1,7	8,8	1,8	1,8
	57,4	5,9	4,0	4,0	5,9	0	0	1,4	21,3	0,5	0,5	1,4	21,3	0,8	0,8
724	0,1	22,9	2,8	2,8	22,9	0	0	0,1	6,8	11,7	11,7	0,1	6,8	0	0
	0,1	14,8	0,9	14,8	0	0	0	12,3	15,3	15,3	0	12,3	0	0	0
565	0	8,2	1,8	1,8	8,2	0	0	12,8	7,0	21,3	21,3	12,8	7,0	0,8	0,8
	0	4,0	0,4	0,4	4,0	0	0	5,9	9,6	21,1	21,1	5,9	9,6	0,2	0,2
456	9,3	0,1	0,2	0,2	0,1	0	0	12,0	16,5	8,1	8,1	12,0	16,5	0,2	0,2
	4,2	0	0	0	0	0	0	2,9	11,7	4,2	4,2	2,9	11,7	0	0
380	0	0,2	0	0	0,2	0	0	0,7	32,1	19,5	19,5	0,7	32,1	0,2	0,2
	0	0	0	0	0	0	0	0,1	17,2	7,5	7,5	0,1	17,2	0	0

de la molécule libre : l'analyse de la bande large trouvée à 724 cm^{-1} n'a pas permis de séparer ces deux fréquences, c'est pourquoi nous attribuons la fréquence 724 cm^{-1} aux vibrations ν_6 et ν_{14} . Il en est de même pour l'espèce d_2 en ce qui concerne la bande à 682 cm^{-1} .

En absorption infrarouge cette région est riche en harmoniques. ν_{16} glisse de 668 à 712 cm^{-1} de l'état vapeur à KBr; ceci est admis pour une fréquence hors du plan, par deutération cette fréquence à 570 n'est plus pure.

Région spectrale au-dessous de 500 cm^{-1}

Aux trois modes attendus dans cette région $\delta(\text{C-C-O})$, $\delta\text{O-C}=\text{O}$ et $\gamma(\text{C-C}=\text{O})$ correspondent les fréquences 456 (Ag), 380 (Bu) et 452 (Au) cm^{-1} . Nous n'avons pu mettre en évidence la torsion τ_{CC} de type Au, attendue, par analogie avec les molécules de la même série, vers 120 cm^{-1} .

En conclusion, nous avons mis en évidence des couplages importants autres que ceux de $\nu_{\text{C-O}}$ et δ_{COH} admis pour les acides carboxyliques⁷³.

Les seuls modes caractéristiques sont :

$\nu_{\text{S}}(\text{OH})$, $\nu_{\text{a}}(\text{OH})$, $\nu_{\text{S}}(\text{C=O})$ et $\delta_{\text{S}}(\text{COH})$. Pour cette molécule, $\delta_{\text{S}}(\text{COH})$, mode pur, ne suit pas les lois déduites par simple corrélation de suites isotopiques.

A toutes les fréquences de la molécule libre (200 cm^{-1}) nous avons su faire correspondre les fréquences du cristal.

3-2- Essais de raffinement.

Nous avons introduit des constantes d'interaction du même type que pour les halogénures d'oxalyle. Malgré de nombreux essais, l'accord obtenu avec l'expérience n'est pas très satisfaisant. Le champ de force de convergence et les fréquences calculées figurent dans le tableau VI-7.

Notamment, quelles que soient les constantes d'interaction introduites nous n'avons pu obtenir un bon accord avec ν_{10} .

Nous espérons atteindre une convergence satisfaisante en raffinant ensemble les fréquences des espèces d_0 et d_2 une fois mesuré le spectre de l'espèce d_2 à l'état vapeur. Il faudra alors modifier notre programme RAFF.

VI-4 - MOLECULE DANS LE CRISTAL - ETUDE DE L'EAU DE CRISTALLISATION -

L'attribution des bandes aux vibrations de la molécule libre nous permet de chiffrer l'influence du champ cristallin en étudiant les spectres d'un monocrystal. Nous ne considérerons dans ce paragraphe que les

fréquences correspondant aux bandes de l'eau.

Nous étudierons d'abord la géométrie du dihydrate $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$ (noté POX) et du dideutérate $C_2O_4D_2 \cdot 2D_2O$ (noté DOX) et nous chiffrerons les glissements de fréquence dus aux liaisons hydrogène dans le solide.

4-1 - Etude des structures cristallines : types de liaison H.

POX cristallise dans le système monoclinique avec la symétrie C_{2h}^5 (P_{2VC}). Jusqu'en 1952, malgré plusieurs études par diffraction des rayons X, des divergences existaient quant à la position des liaisons carbone oxygène dans la maille. Par l'étude du spectre Raman du monocristal, BARDET¹¹ a confirmé la structure proposée par BRILL²⁴. A la même époque COX donne la structure de l'acide α anhydre et AHMED³ confirme celle de l'acide dihydraté tous deux par diffraction des rayons X. En 1954, GARETT⁶⁴ par diffraction des neutrons et WEIL¹⁷⁸ par diffusion Raman étudient les positions des hydrogènes dans la maille. La structure et les propriétés des spectres du monocristal ne sont plus étudiées lorsqu'en 1964 CHIBA³⁴ montre par R.M.N. que la deutération de POX donne naissance à un acide dihydraté (β DOX) non isomorphe de POX. Par diffraction des rayons X, FUKUSHIMA⁶¹ donne les paramètres de la maille et la position des atomes lourds.

Ce polymorphisme, l'existence de liaisons hydrogène de longueurs différentes dans ces cristaux et enfin la possibilité offerte d'étudier la même entité (molécule d'acide) placée dans des environnements différents, suscitent l'intérêt de nombreux chercheurs.

En 1967 IWASAKI donne la structure de $\beta C_2O_4D_2 \cdot 2D_2O$ (β DOX) par diffraction des rayons X⁹⁴ et des neutrons⁹⁵. Tout récemment, COPPENS, DELAPLANE et COX déterminent par diffraction des neutrons et des rayons X les structures de α POX¹⁵⁰, α DOX⁵¹ et β DOX^{40, 41}.

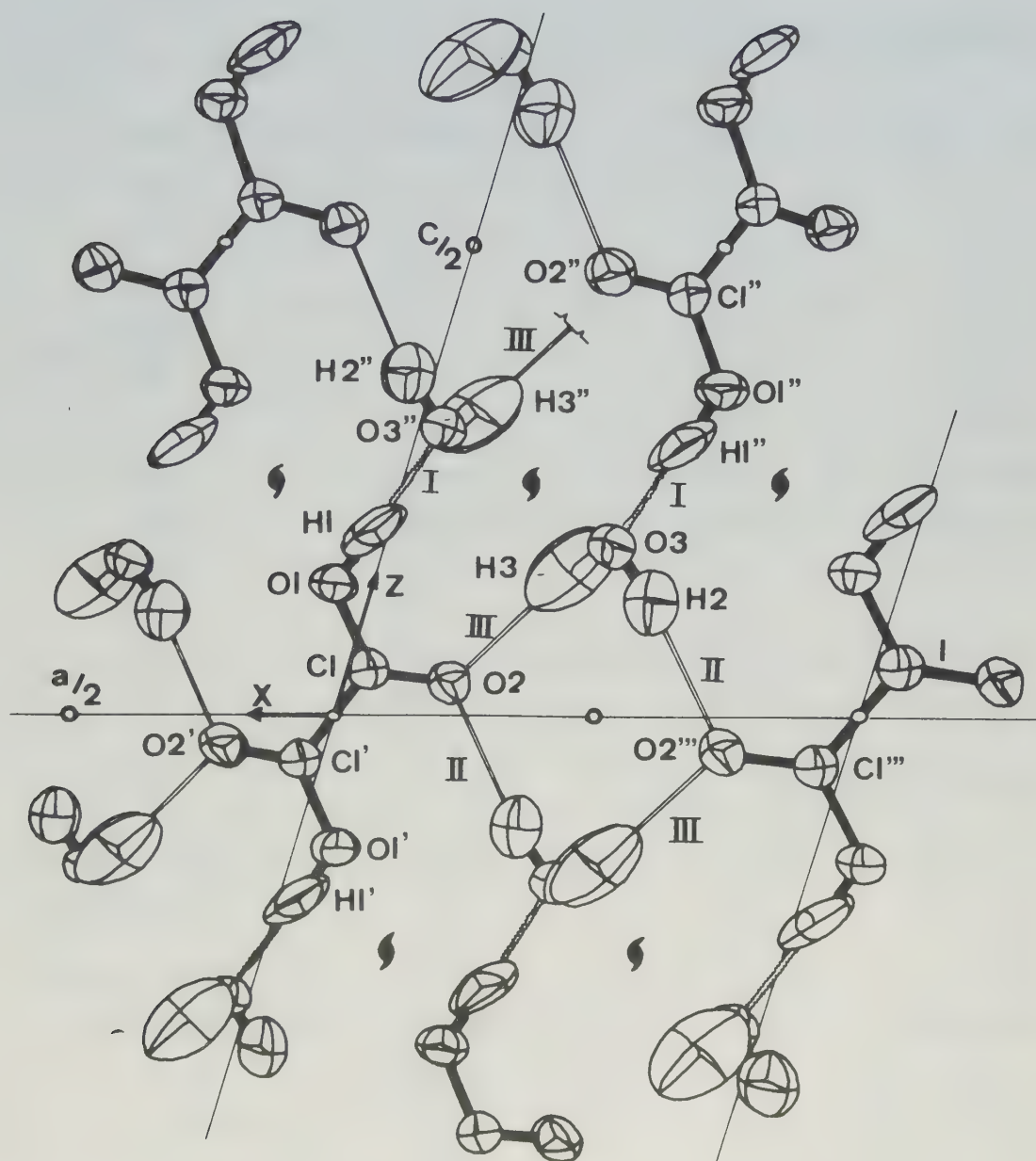
Nous avons regroupé dans le tableau VI-11 les données géométriques déterminées par ces différents auteurs. La figure VI-7 montre les trois types de liaison hydrogène existant dans le cristal. L'analyse de ces résultats nous permet de souligner les faits suivants :

- la géométrie de la molécule d'acide est la même dans les trois formes α POX, β DOX, et α DOX.

- en ce qui concerne les formes isotopiques isomorphes α POX et α DOX, la deutération aurait pour seul effet de modifier la longueur des trois liaisons hydrogène I, II, III. Si on compare les distances $O(H) \cdots O$, la liaison H courte (type I) semble plus forte dans α POX.

Vue perspective de α - POX le long axe b

...



Liaisons hydrogène

$$\text{I} \quad \begin{cases} \text{O}_1 - \text{H}_1 \cdots \text{O}_3'' = 2,512 \text{ \AA}^\circ \\ \angle \text{O}_1 \text{H}_1 \cdots \text{O}_3'' = 179,3^\circ \end{cases}$$

$$\text{II} \quad \begin{cases} \text{O}_3 - \text{H}_2 \cdots \text{O}_2'' = 2,864 \text{ \AA}^\circ \\ \angle \text{O}_3 \text{H}_2 \cdots \text{O}_2'' = 166,9^\circ \end{cases}$$

$$\text{III} \quad \begin{cases} \text{O}_3 - \text{H}_3 \cdots \text{O}_2 = 2,883 \text{ \AA}^\circ \\ \angle \text{O}_3 - \text{H}_3 \cdots \text{O}_2 = 156,6^\circ \end{cases}$$

Figure VI 7

TABLEAU VI-11

STRUCTURE DE L'ACIDE OXALIQUE BI-HYDRATE

LONGUEURS DE LIAISON

	α POX	α DOX	β BOX
$C_1-C'_1$	1,536	1,539	1,537
C_1-O_1	1,291	1,291	1,291
C_1-O_2	1,212	1,208	1,203
O_1-D_1	1,026	1,031	1,020
O_3-D_2	0,964	0,954	0,944
O_3-D_3	0,956	0,954	0,947
$D_1 \dots O_3'''$	1,480	1,493	1,520
$D_2 \dots O_2'''$	1,917	1,939	1,960
$D_3 \dots O_2$ IV	1,979	2,008	1,895
$O_1 \dots O_3''$	2,506	2,525	2,538
$O_3 \dots O_2'''$	2,864	2,879	2,855
$O_3 \dots O_2$ IV	2,881	2,906	2,834

ANGLES DE LIAISON

$O_1-C_1-C_2$	126,6	126,6	126,1
$O_1-C_1-O'_1$	112,4	112,2	112,0
$O_2-C_1-C'_1$	121,0	121,2	121,9
$C_1-O_1-D_1$	114,4	112,8	112,0
$D_2-O_3-D_3$	105,9	105,8	108,8
$O_1-D_1 \dots O_3''$	179,3	177,4	174,2
$D_1 \dots O_3''-D_2''$	112,8	113,7	131,4
$D_1 \dots O_3''-D_3''$	116,8	119,2	119,8
$O_3-D_2 \dots O_2'''$	166,9	167,7	157,3
$D_2-O_2'''-C_1'''$	122,8	123,1	132,8
$O_3-D_3 \dots O_2$ IV	156,6	156,0	170,3
$D_3 \dots O_2$ IV- C_1 IV	129,5	129,6	125,1

- Si on compare les molécules d'eau, le passage de la forme α à la forme β se traduirait par un changement d'hybridation des molécules d'eau, du au fait que la disposition spatiale des liaisons hydrogène est différente (fig. VI-11).

Connaissant les coordonnées des atomes dans la maille, on peut calculer l'angle de l'hydroxyle de l'acide par rapport au plan HOH, nos résultats sont donnés dans la fig. VI-8.

Les conditions de formation d'une liaison hydrogène X-H...Y sont réalisées dans les deux acides α et β :

- le moment dipolaire de XH est élevé, X est très électronégatif donc la liaison XH a un caractère ionique élevé.
- l'atome Y est fortement polarisable.

En revanche, le groupe OH dans l'acide α est dirigé suivant une paire libre d'électrons de l'oxygène de la molécule d'eau tandis que dans l'acide β il est dirigé suivant la bissectrice intérieure de l'angle HOH.

L'acide α présente donc de très fortes liaisons H du type I (celles de l'acide β doivent être moins fortes bien que les distances OH... O soient les mêmes) ; les spectres de diffusion Raman du monocristal β en permettraient l'étude.

4-2- Attribution des bandes aux vibrations fondamentales dans le cristal -

Sur le monocristal étudié par BARDET ¹¹, WEIL ¹⁷⁸ a déterminé le spectre de diffusion Raman de l'eau de cristallisation (tableau VI-12) ce qui l'a amené à situer les atomes d'hydrogène dans la maille . Les résultats récents obtenus par diffraction des neutrons ne sont pas en accord avec ses conclusions.

TABLEAU VI-12

INTENSITES RELATIVES DES RAIES OBSERVEES ET ATTRIBUTION DE A. WEIL ¹⁷⁸

$\nu_s(OH)_2$	3429 Ag	$\left[\begin{array}{l} \epsilon_{XX}^2 \approx \epsilon_{YY}^2 > \epsilon_{ZZ}^2 > \epsilon_{XY}^2 \\ 70 \quad 68 \quad 27 \quad 14 \end{array} \right]$
	3440 Bg	$\left[\begin{array}{l} \epsilon_{ZY}^2 \approx \epsilon_{ZX}^2 \\ 8 \quad 7 \end{array} \right]$
$\nu(OH)$	3489 Ag	$\left[\begin{array}{l} \epsilon_{XX}^2 > \epsilon_{ZZ}^2 > \epsilon_{XY}^2 > \epsilon_{YY}^2 \\ 58 \quad 32 \end{array} \right]$
	3489 Bg	$\left[\begin{array}{l} \epsilon_{ZX}^2 > \epsilon_{YZ}^2 \\ 7 \quad 1 \end{array} \right]$
$\nu_a(OH_2)$	- Ag	Absente
	3507 Bg	$\left[\begin{array}{l} \epsilon_{ZX}^2 > \epsilon_{YZ}^2 \\ 16 \quad 0 \end{array} \right]$

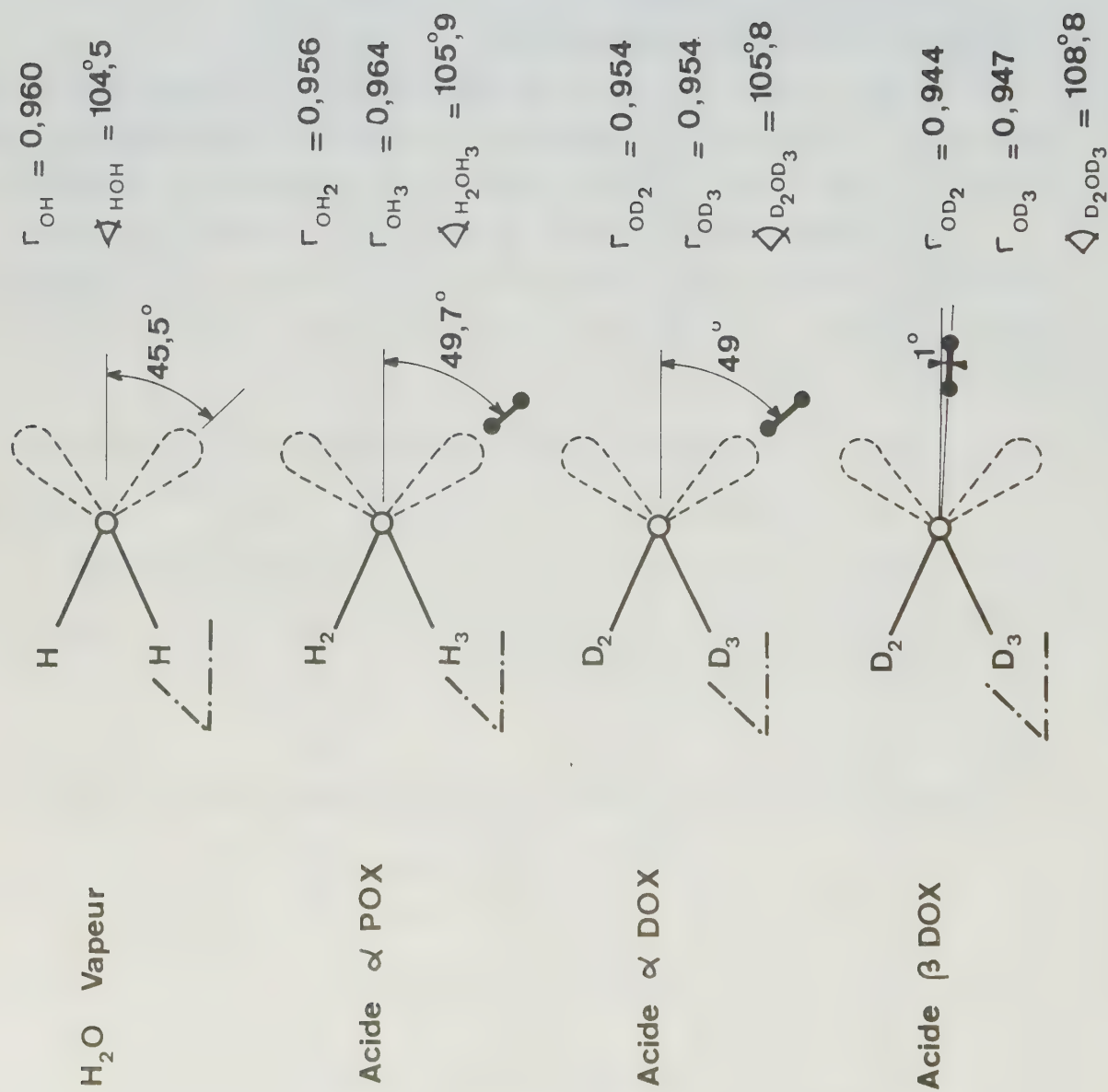
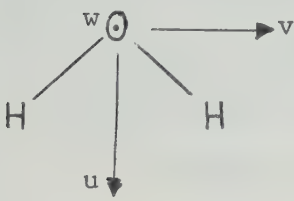


Figure VI. 8

WEIL attribue notamment ν_{OH} (acide) à 3489 cm^{-1} . Or, dans la molécule libre, nous avons trouvé $\nu_{OH} = 3484\text{ cm}^{-1}$, ce résultat implique donc que l'hydroxyle acide ne serait pas engagé dans une liaison hydrogène forte.

Nous avons vérifié que le cristal étudié par BARDET était α POX et non β POX : dans ces conditions, nous ne pouvons retenir l'attribution de WEIL et avons analysé ses résultats bande par bande. Nous chiffrerons les intensités relatives des raies dans le cristal à partir de la nouvelle géométrie. Cela nous permet d'éliminer certaines raies. Après une analyse de travaux de MARIGNAN et de BARDET, nous proposerons une nouvelle attribution.

La maille unité comporte quatre molécules d'eau (autant que de points simples homologues). Ces molécules forment un système d'oscillateurs couplés et le moment induit résultant dépend des relations de phase qui existent entre les vibrations fondamentales des molécules isolées, vibrations considérées comme cohérentes. Nous avons chiffré ces couplages suivant la méthode de CABANNES³¹. Connaissant le tenseur des polarisabilités de la molécule libre rapporté aux axes principaux OUVW³² nous déduisons



le tableau des cosinus directeurs à partir des coordonnées des atomes dans la maille ainsi que le tenseur des polarisabilités dans un référentiel lié à la maille OXYZ. Les intensités des bandes Raman s'en déduiront directement¹⁰³. Nos résultats figurent dans le tableau VI-13.

TABLEAU VI-13
COSINUS DIRECTEURS RELATIFS AUX AXES OXYZ D'UN TRIEDRE LIE A LA
MOLECULE D'EAU

Cosinus directeur	X	Y	Z
U	0,1078	-0,9482	-0,2996
V	0,9936	0,1130	0
W	0,0339	-0,2977	0,9543

INTENSITES RELATIVES CALCULEES

$$\begin{array}{l}
 \nu_s(OH_2) \left[\begin{array}{l} Ag \left[\begin{array}{l} \epsilon_{XX}^2 > \epsilon_{YY}^2 > \epsilon_{ZZ}^2 > \epsilon_{XY}^2 \\ 41 \quad 16 \quad 4 \quad 0,09 \end{array} \right] \\ Bg \left[\begin{array}{l} \epsilon_{YZ}^2 > \epsilon_{ZX}^2 \\ 1,7 \quad 0,4 \end{array} \right] \end{array} \right. \\
 \nu_a(OH_2) \left[\begin{array}{l} Ag \left[\begin{array}{l} \epsilon_{XX}^2 > \epsilon_{YY}^2 > \epsilon_{XY}^2 > \epsilon_{ZZ}^2 \\ 48 \quad 36 \quad 0,1 \quad 0 \end{array} \right] \\ Bg \left[\begin{array}{l} \epsilon_{ZX}^2 > \epsilon_{YZ}^2 \\ 8 \quad 1 \end{array} \right] \end{array} \right.
 \end{array}$$

L'attribution de WEIL qui fait correspondre $\nu_a(\text{OH}_2)$ à la fréquence 3507 cm^{-1} ne peut être retenue. Pour observer les bandes de l'eau, WEIL a été obligé d'utiliser la raie à 4047 Å du mercure comme raie excitatrice, elle a observé une bande à 4716 Å qu'elle donne à 3507 cm^{-1} . Une exposition de plusieurs jours ne permet pas de filtrer complètement la raie à 4358 Å du mercure qui par excitation de la raie $\nu_{\text{C=O}}(\text{Bg}) = 1739 \text{ cm}^{-1}$ fait apparaître une bande à $4716,2 \text{ Å}$. $\nu_{\text{C=O}}(\text{Bg})$ est une des deux raies les plus intenses du spectre ¹¹ et le tenseur de polarisabilité correspondant est tel que : $\epsilon_{\text{ZX}}^2 > \epsilon_{\text{YZ}}^2$. Ce qu'elle observe.

L'autre composante Ag de l'ensemble à 1749 cm^{-1} n'a pas été observée par BARDET dans tous les cas d'orientation ¹¹, ce qui expliquerait l'absence de la composante Ag de l'ensemble observé par WEIL.

En ce qui concerne $\nu_s(\text{OH}_2)$, tant Ag que Bg, les intensités expérimentales sont dans le même sens que les intensités théoriques, nous les conservons.

En revanche, la bande à 3489 cm^{-1} qui devrait être $\nu_a(\text{OH}_2)$, a une composante Ag dont le terme ϵ_{ZZ}^2 vaut 32 dans l'échelle arbitraire de WEIL alors que nous la trouvons nulle par le calcul. Si nous pouvons accepter 3489 (Bg) nous ne retenons pas la composante Ag.

MARIGNAN ¹²¹ a étudié l'eau de cristallisation d'un monocristal d'acide oxalique en orientant l'axe binaire du cristal parallèlement au faisceau incident ; dans ce cas les vibrations antisymétriques par rapport à l'axe binaire ne sont pas observées, les fréquences indiquées ($3429, 3477 \text{ cm}^{-1}$) sont donc les composantes Ag des ensembles et :

$$\nu_s(\text{Ag}) = 3429 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{ce qu'a retrouvé WEIL})$$

$$\nu_a(\text{Ag}) = 3477 \text{ cm}^{-1},$$

Nous pouvons proposer l'attribution suivante des bandes de l'eau de cristallisation aux fréquences fondamentales ;

$$\begin{aligned} \nu_1 = \nu_s(\text{OH}_2) & \begin{bmatrix} \text{Ag} & 3429 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Bg} & 3440 \text{ cm}^{-1} \end{bmatrix} \\ \nu_3 = \nu_a(\text{OH}_2) & \begin{bmatrix} \text{Ag} & 3477 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Bg} & 3489 \text{ cm}^{-1} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

L'écart entre les composantes Ag et Bg de ν_1 et ν_3 est sensiblement le même (11 et 12 cm^{-1}) ce qui est en accord avec le fait que les hydroxyles des molécules d'eau ayant la même longueur, les couplages donnent lieu à la même différence de fréquences.

En ce qui concerne la fréquence de vibration de valence ν_{OH} de l'hydroxyle acide dans le cristal, l'examen détaillé des clichés pris par BARDET nous a permis de remarquer que sur les 6 cas d'orientation du cristal, la raie à 270 cm^{-1} n'est observée que dans deux cas pour lesquels la composante 4047 Å du mercure est présente sur les spectres. Nous interprétons cette raie comme une bande à 2035 cm^{-1} excitée par 4047 Å Hg. Elle est de type Ag. Aucune fondamentale active en diffusion n'étant attendue en dessous de 300 cm^{-1} nous attribuons la bande observée à 2035 cm^{-1} à $\nu_{\text{OH}}(\text{Ag})$. Ces résultats sont regroupés dans le tableau VI-14 :

TABLEAU VI-14

ATTRIBUTION DES BANDES DE L'EAU DANS UN MONOCRISTAL D'ACIDE
OXALIQUE DIHYDRATE

$\nu_s(\text{OH}_2)$	Ag	3429 cm^{-1}
	Bg	3440 cm^{-1}
$\nu_a(\text{OH}_2)$	Ag	3477 cm^{-1}
	Bg	3489 cm^{-1}
$\nu(\text{OH})$	Ag	2035 cm^{-1}
	Bg	—

4-3- Relations entre la géométrie du cristal et la position des bandes ν_{OH}

La liaison hydrogène, si elle a été pressentie en 1912 et étudiée dès 1920, est actuellement connue par ses effets mais aucune théorie ne permet de les expliquer tous.

En l'absence d'une théorie du phénomène, on ne dispose que de modèles :

- selon BRATOZ, la liaison H fait intervenir la mesomerie



Le transfert de charge responsable de la participation de $(O-H)^- = O...H$ entraîne un affaiblissement de la liaison O-H en même temps qu'un accroissement du caractère ionique, dont de l'intensité de la raie.

- selon MARECHAL et WITKOSWI^{119 bis} la liaison H met en jeu un couplage du mode d'élongation ν_{OH} avec le mode $\nu_{O...O}$.

Nous avons utilisé le modèle de LIPPINCOT¹¹⁴ moins évolué que les modèles cités précédemment, mais qui présente l'avantage de prédire la relation donnant l'abaissement de fréquence $\Delta\nu_{OH}$ en fonction de la distance $O...O$ sous une forme immédiatement utilisable.

A partir des tableaux de LIPPINCOT on trouve :

- pour une liaison du type I

$$R_{OH} = 2,51 \text{ \AA} \quad \Delta\nu_{OH} = 1725 \text{ cm}^{-1}$$

- pour une liaison du type II ou III

$$R_{OH} = 2,86 \text{ \AA} \quad \Delta\nu_{OH} = 304 \text{ cm}^{-1}$$

Cet abaissement du à l'engagement de la liaison OH nous permet de calculer l'ordre de grandeur de ν_{OH} dans le cristal. Nous prendrons pour valeur de ν_{OH} non engagée la plus haute fréquence de vibration de valence de l'eau à l'état vapeur soit $\nu_3 = 3750 \text{ cm}^{-1}$:

- soit pour l'hydroxyle de l'acide :

$$\nu_{OH} = 3750 - 1725 = 2025 \text{ cm}^{-1} \text{ au lieu des } 2035 \text{ cm}^{-1} \text{ observés.}$$

- pour le OH de l'eau :

$$\nu_{OH_2} = 3750 - 304 = 3446 \text{ cm}^{-1}, \text{ nous avons trouvé } 3428, 3440, 3477 \text{ et } 3489 \text{ cm}^{-1}.$$

L'accord est très satisfaisant et constitue une vérification de l'attribution proposée.

VI-5- CONCLUSION -

Nous avons pu donner l'attribution des modes de l'eau de cristallisation et de l'hydroxyle acide grâce à la mesure de ν_{OH} à l'état vapeur.

L'étude des fréquences de l'ensemble des cristaux α POX, α DOX, β POX, β DOX permettrait de chiffrer l'influence des liaisons H du type I de même longueur (2.51 Å), forte dans le cas des cristaux α et à priori moins forte dans le cas de cristaux β .

C H A P I T R E - VII -

ETUDE DE L'ACIDE GLYOXYLIQUE

L'acide glyoxylique, le plus simple des acide-aldehydes n'a fait l'objet à notre connaissance d'aucune étude spectroscopique débouchant soit sur une structure, soit sur une attribution.

Molécule asymétrique de la série que nous étudions ($X \neq Y$), nous pouvons le considérer comme intermédiaire entre le glyoxal ($X=Y=H$) et l'acide oxalique ($X=Y=OH$).

A l'état cristallin, il existe sous trois formes :
anhydre ($F=98^\circ$), hemihydratée ($F=75^\circ$), hydratée ($F=55^\circ$) ⁷⁷

En solution, les chimistes le considèrent soit comme de l'acide dioxyacétique $(HO)_2CH-COOH$, soit comme de l'acide formylcarbonique $CHO-COOH$.

Dans ce chapitre nous préciserons la symétrie de la molécule libre par l'analyse des spectres et l'attribution totale des bandes aux vibrations fondamentales.

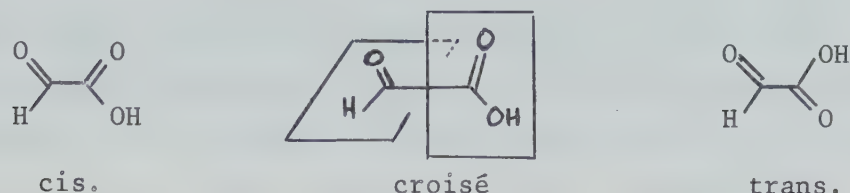
Nous développerons dans une première partie une analyse des enveloppes rotatoires dans différentes hypothèses de structure et donnerons les résultats d'un calcul a priori du spectre de vibration obtenu par simple transfert de constantes de force.

Dans une deuxième partie nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus.

Nous discuterons ensuite l'attribution des bandes observées aux fréquences fondamentales et proposerons une structure à l'état libre et une hypothèse de structure pour la molécule liée en solution.

VII-1 - PARTIE THEORIQUE -

Si nous considérons l'acide formylcarbonique, nous pouvons imaginer trois structures possibles :



Les deux formes cis et trans étant planes, la forme croisée intermédiaire correspondrait au cas des groupements aldehyde et acide situés dans deux plans perpendiculaires.

La forme croisée ne confère aucune symétrie (C_1) à la molécule libre, les formes trans et cis entraînent une symétrie C_s .

1-1- Symétrie des modes fondamentaux : analyse dans les coordonnées internes.

Dans le cas d'une molécule croisée l'absence de symétrie ne permet aucune analyse ; les vibrations sont actives en absorption et diffusion, de plus toutes les raies Raman sont polarisées.

Pour une molécule plane (cis ou trans) de symétrie C_s , nous distinguerons les mouvements dans le plan (symétrie A') des mouvements hors du plan (symétrie A'') comme l'indique le tableau VII-1. Toutes les vibrations fondamentales sont actives à la fois en absorption et diffusion : celles de la classe A'' sont dépolarisées.

TABLEAU VII-1

REPARTITION PAR CLASSE ET NUMEROTATION DES MODES FONDAMENTAUX

Classe A'

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ν_{OH}	ν_{CH}	$\nu_{CO_{ac.}}$	$\nu_{CO_{ald.}}$	δ_{CH}	ν_{C-O}	δ_{COH}	ν_{CC}	$\delta_{ac. C=O}$	$\delta_{ald. C=O}$	δ_{HCO}

Classe A''

12	13	14	15
$\gamma_{H-C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ C \end{smallmatrix}}$	τ_{C-O}	$\gamma_{HO-C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ C \end{smallmatrix}}$	τ_{C-C}

1-2- Structure moléculaire et enveloppes rotatoires des bandes de vibration.

En l'absence de données géométriques nous avons adopté les longueurs et angles de liaison du glyoxal pour le groupe aldehyde, ceux de l'acide oxalique pour le groupe acide (cf. tableau III-4).

A l'aide du programme "INERTIE" nous avons obtenu les coordonnées principales atomiques et les matrices de transformation entre un référentiel de gravité et le référentiel principal. La figure VII-1 présente nos résultats.

Nous avons pu ainsi déterminer l'angle entre les liaisons et les axes principaux les plus proches et obtenir pour certains modes vibratoires le type de bande et la forme de l'enveloppe. Les séparations sont données dans le tableau VII-2, pour les trois hypothèses de structure. Ces valeurs représentent les séparations des branches latérales pour les bandes de vibration dont le vecteur est orienté suivant un axe principal. Nous avons calculé la séparation des bandes hybrides à partir des relations de SETH-PAUL¹⁵⁷. Ces résultats figurent dans le tableau VII-3.

L'examen de ces résultats permet de souligner les points suivants en ce qui concerne les bandes $\nu_{C=O}$.

1) pour la forme croisée la séparation des enveloppes des deux bandes sera très différente. De plus, l'enveloppe de $\nu_{C=O}$ (aldehyde) sera du type A(//)C ce qui entraîne la présence d'une branche centrale.

2) pour la forme trans, les séparations et les types des enveloppes sont les mêmes.

3) pour la forme cis les séparations des branches présentent une différence discernable (2cm^{-1}) et les types des enveloppes sont différents.

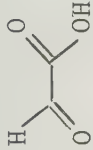
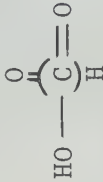
En conclusion, l'analyse des enveloppes mesurées permettra de choisir entre les trois structures.

1-3- Calcul a priori des fréquences.

Nous avons exécuté le calcul en choisissant les coordonnées internes du tableau VII-4.

TABLEAU VII-2

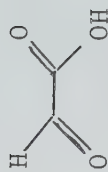
CARACTERISTIQUES CALCULEES

caractéristique globale du rotateur			
toupie asymétrique, allongée	toupie asymétrique, allongée	toupie asymétrique, allongée	toupie asymétrique, allongée
moments principaux (g.cm ² .10 ⁻⁴⁰)	I _A I _B I _C 82,9633 (X) 191,9478 (Y) 274,9111 (Z)	82,0400 (X) 206,2015 (Z) 263,8674 (Y)	67,8402 (X) 209,0867 (Y) 276,9269 (Z)
paramètres d'asymétrie	κ π β ρ - 0,6264 1,3479 1,0119 1,6154	- 0,7476 1,5291 1,2949 1,7319	- 0,7895 2,0964 1,8371 2,3270
Symétrie	C _s	C _i	C _s
Bande	//	//	//
enveloppe	A	A	A
séparation calculée à 95°C (cm ⁻¹)	19,65	18,72	18,42
	B	B	B
	15,66	14,95	15,12
	C	C	C
	29,48	28,09	27,63

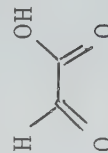
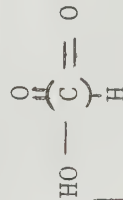
// bande parallèle, ⊥ bande perpendiculaire,

TABEAU VII-3

ANGLES DES LIAISONS PAR RAPPORT AUX AXES PRINCIPAUX, STRUCTURE ROTATOIRE DES BANDES
CORRESPONDANTES ET SEPARATION



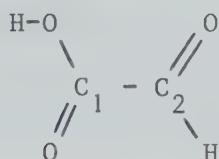
	liaison	C-C	C=O acide	C=O aldehyde	OH	C-O	C-H
Angles	Axe // au moment	18° 72°	48° 42°	38° 52°	3° 87°	76° 14°	83° 7°
	Vibration	ν_{C-C}	$\nu_{C=O}^{ac}$	$\nu_{C=O}^{ald}$	ν_{OH}	ν_{C-O}	ν_{C-H}
Enveloppes	Enveloppe	A//B	AB ($\perp$)	A(//)B	A	B($\perp$)	B($\perp$)
	Séparation calculée	18,32	17,70	17,58	19,45	16,45	16,1
Séparation mesurée		18	18	18	-	17	16



	liaison	C=O aldéhyde	C=O acide
Angles	Axe // au moment	41° 49°	73° 17°
	Vibration	$\nu_{C=O}^{ald}$	$\nu_{C=O}^{ac}$
Enveloppes	Enveloppe	A//C	B($\perp$)A
	Séparation calculée	$\Delta\nu = 23,2$	$\Delta\nu = 15,8$
Séparation mesurée		17,2	15,30

TABLEAU VII-4

CHOIX ET NUMEROTATION DES COORDONNEES INTERNES



1	2	3	4	5	6	
R_{CC}	R_{C_1-O}	$R_{C_1=O}$	$R_{C_2=O}$	R_{CH}	R_{OH}	
7	8	9	10	11	12	13
α_{OC_1O}	α_{CC_1-O}	$\alpha_{CC_1=O}$	$\alpha_{CC_2=O}$	α_{HCO}	α_{CCH}	α_{COH}
	14	15	16	17		
	$\gamma_{CC\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}}$	$\gamma_{CC\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}}$	τ_{CC}	τ_{C-O}		

Nous avons adopté un champ de force (tableau VII-5) dérivé de l'acide acétique⁶³ et de l'acide oxalique (constantes d'interactions) et obtenus les résultats du tableau VII-6 pour les espèces OH et OD. Ces résultats sont reportés dans la figure VII-2.

TABLEAU VII-5

CHAMP DE FORCE (en $\frac{\text{mdyne}}{\text{\AA}}$) UTILISE POUR LE CALCUL A PRIORI

Mouvements dans le plan

$K_{CC} = 2,20$	$H_{OCO} = 0,20$	$F_{OCO} = 0,49$	
$K_{C-O} = 10,72$	$H_{CC=O}^{ac} = 0,93$	$F_{CC=O}^{ac} = 1,09$	$f_{CO,CO} = -0,89$
$K_{C-O} = 4,43$	$H_{CC-O} = 0,63$	$F_{CC-O} = 1,22$	$f_{CCO,CCO} = 0,225$
$K_{C-H} = 4,54$	$H_{CC=O}^{ald} = 0,38$	$F_{CC=O}^{ald} = 0,41$	
$K_{OH} = 6,55$	$H_{CCH} = 0,12$	$F_{CCH} = 0,50$	
	$H_{HC=O} = 0,36$	$F_{HC=O} = 0,41$	
	$H_{COH} = 0,44$	$F_{COH} = 0,46$	

Mouvements hors du plan

$H_Y^{ald} = 0,48$	$H_{\tau(CC)} = 0,052$	$H_{\tau(C-O)} = 0,167$	$H_Y^{ac} = 0,47$
--------------------	------------------------	-------------------------	-------------------

TABEAU VII-6

RESULTATS DU CALCUL A PRIORI

Classe A'

n° s de vibration	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Acide OH	3494	3047	1849	1769	1364	1352	1210	910	693	556	325
Acide OD	2544	3047	1848	1769	1363	1302	991	887	673	538	319

Classe A''

n° de vibration	12	13	14	15
Acide OH	918	706	491	119
Acide OD	918	590	434	118

II-2 - PARTIE EXPERIMENTALE -

2-1- Préparation et propriétés des produits.

A partir du produit du commerce à une molécule d'eau, nous nous sommes efforcés d'obtenir le produit anhydre par concentration d'une solution aqueuse suivant le procédé décrit par HATCHER ⁷⁷ sans aucun succès. Totalement soluble dans l'eau, l'acide glyoxylique ne donne aucun germe de cristal par évaporation sous pression réduite en présence d'acide sulfurique : on obtient toujours un liquide sirupeux. Nous avons tenté d'obtenir l'acide anhydre, sans succès, par lyophilisation ; la microanalyse de la poudre obtenue nous a montré que nous avons obtenu l'hydrate.

Par pyrolyse l'acide glyoxylique se décompose en formaldéhyde et gaz carbonique. La vaporisation du produit dans la cuve à gaz se fait à 95° mais sous sa propre pression de vapeur, le produit se décompose en formaldéhyde dès 102°C. Des traces d'acide oxalique dans l'échantillon peuvent produire l'acide formique par pyrolyse.

2-2- Spectres de vibration.

Les spectres infrarouge de la vapeur et de la solution chloroformique ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre P.E. 225, les spectres de diffusion Raman à l'aide d'un CODERG PH1. Nous reproduisons les spectres comme suit :

Fig. VII-3 - Spectre i.r. à l'état vapeur

Fig. VII-4 - Spectre i.r. de la solution chloroformique

Fig. VII-5 - Spectre i.r. du produit dispersé dans KBr

Fig. VII-6 - Spectre Raman de l'acide OH

Fig. VII-7 - Spectre Raman de l'acide OD

Nous regroupons ces résultats dans le tableau VII-7.

La présence dans le spectre d'absorption à l'état vapeur de deux bandes $\nu_{C=O}$, l'absence de plusieurs bandes ν_{OH} constituent des preuves en faveur de la forme acide formylcarbonique. Nous ne retiendrons pas l'hypothèse de l'existence d'acide dioxyacétique à l'état vapeur.

La forme des enveloppes des bandes $\nu_{C=O}$, ainsi que les séparations des branches, correspondent à l'hypothèse d'une structure C_S trans que nous adoptons comme base de l'attribution.

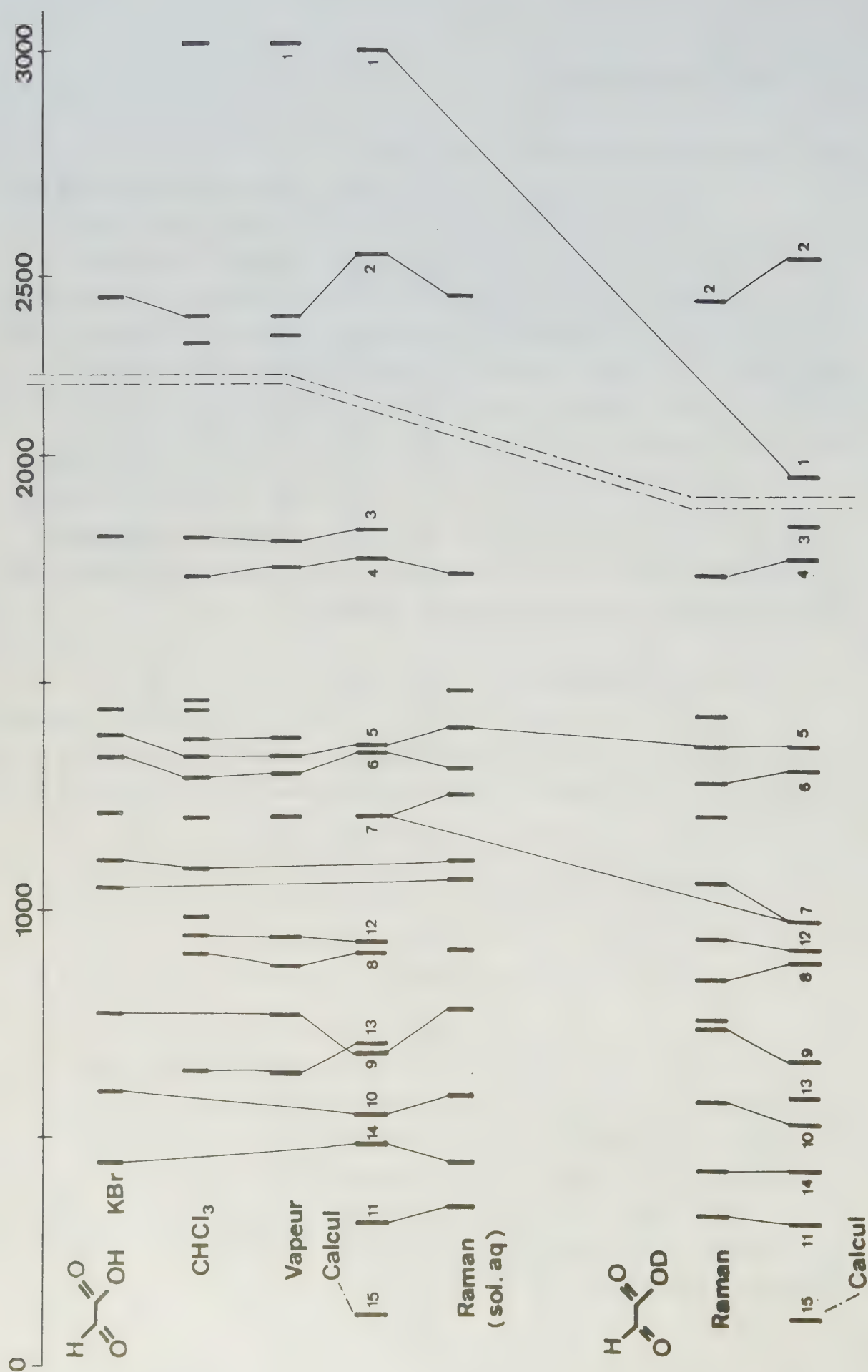


Figure VII.2

ACIDE GLYOXYLIQUE
R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X

I N F R A R O U G E						R A M A N	
Type	Etat Branche	vapeur $\nu(\text{cm}^{-1})$	Attribution	solution (CHCl_3)	Poudre (pastille) KBr	Solution H_2O	Solution D_2O
		3510	ν_1				
B($\perp$)A	RQ	2867	ν_2	2921	2950	2945	2938
		2860		2850	2850		
	PQ	2851					
AB($\perp$)	R	1817	ν_3	1825	1825	1746	1736
	Q	1809					
	P	1799					
A(//)B	RQ	1764	ν_4	1743	1750	1488	
		1755					
	PQ	1746					
B($\perp$)A		1390	$\nu_{14} + \nu_{12}$	1442	1440		
		1382					
	RQ	1358	ν_5	1372	1385	1320	1284
		1348					
	PQ	1341					
?		1320	ν_6	1295			
		1305					
?		1205	ν_7	1205	1210 1050	1250 1070	1205 1058
C($\perp$)	R	992	$\nu_4 - \nu_2$	995			
	Q	982					
	R	960	ν_{12}	945	948		940
	Q	948					
	P	935					
A(//)B	R	884	ν_8	908	895	912	849
	Q	876					
	P	866					
C($\perp$)		773	ν_9		775	778	
	R	660	ν_{13}	650	600	599	767 748
	Q	645					
			ν_{10}		450	453	582
			ν_{14}				435
			ν_{11}			365	
							338

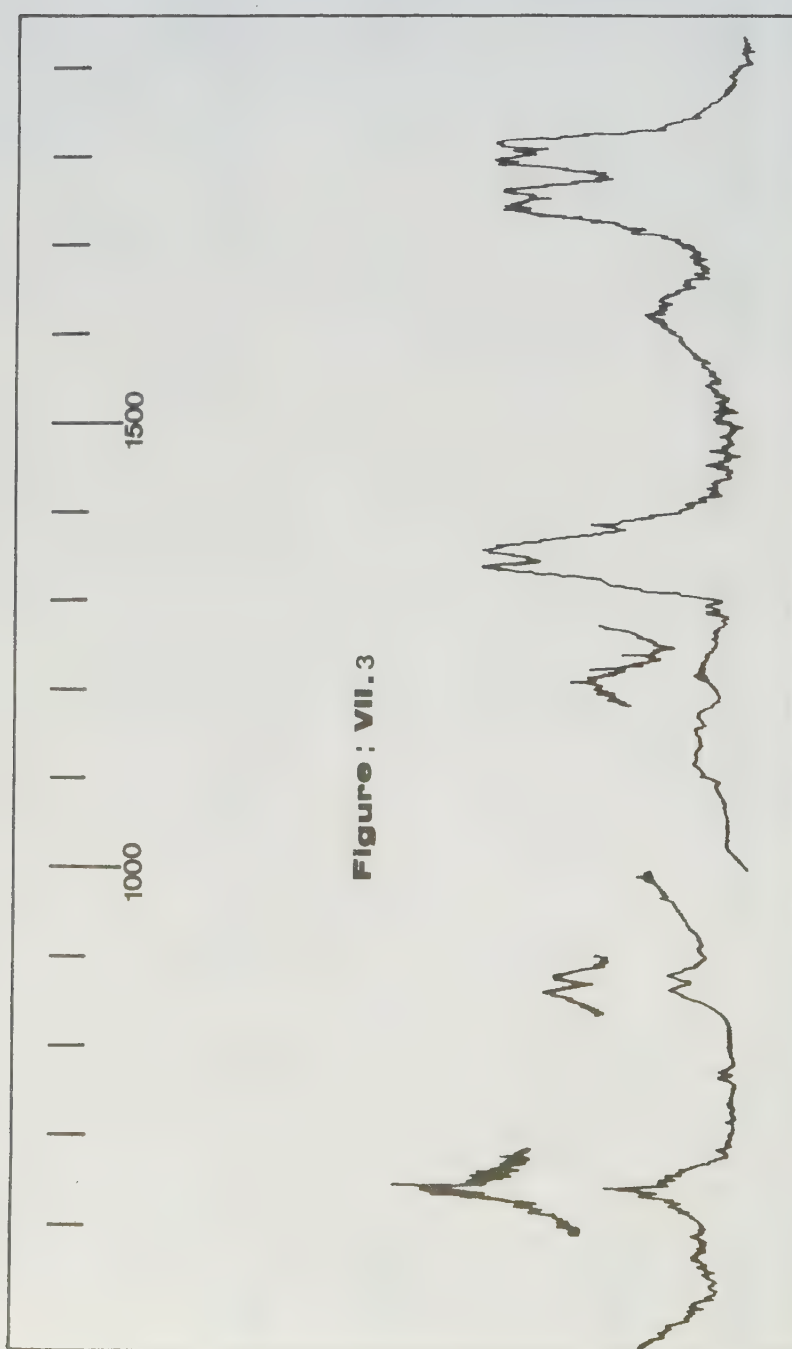
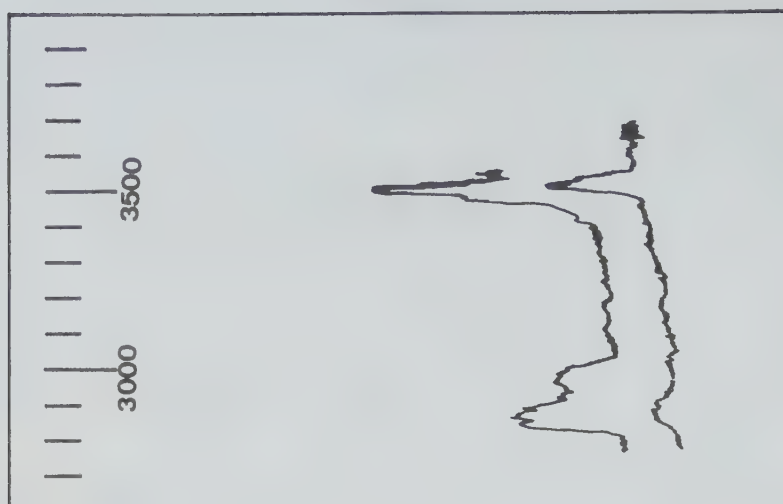


Figure : VII.3

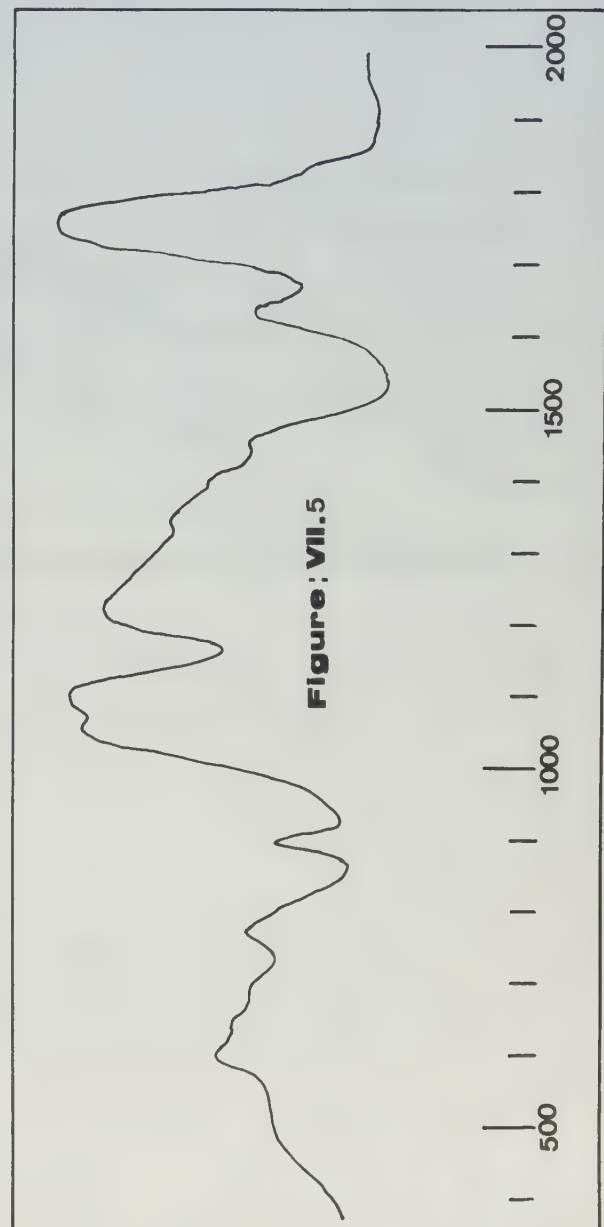
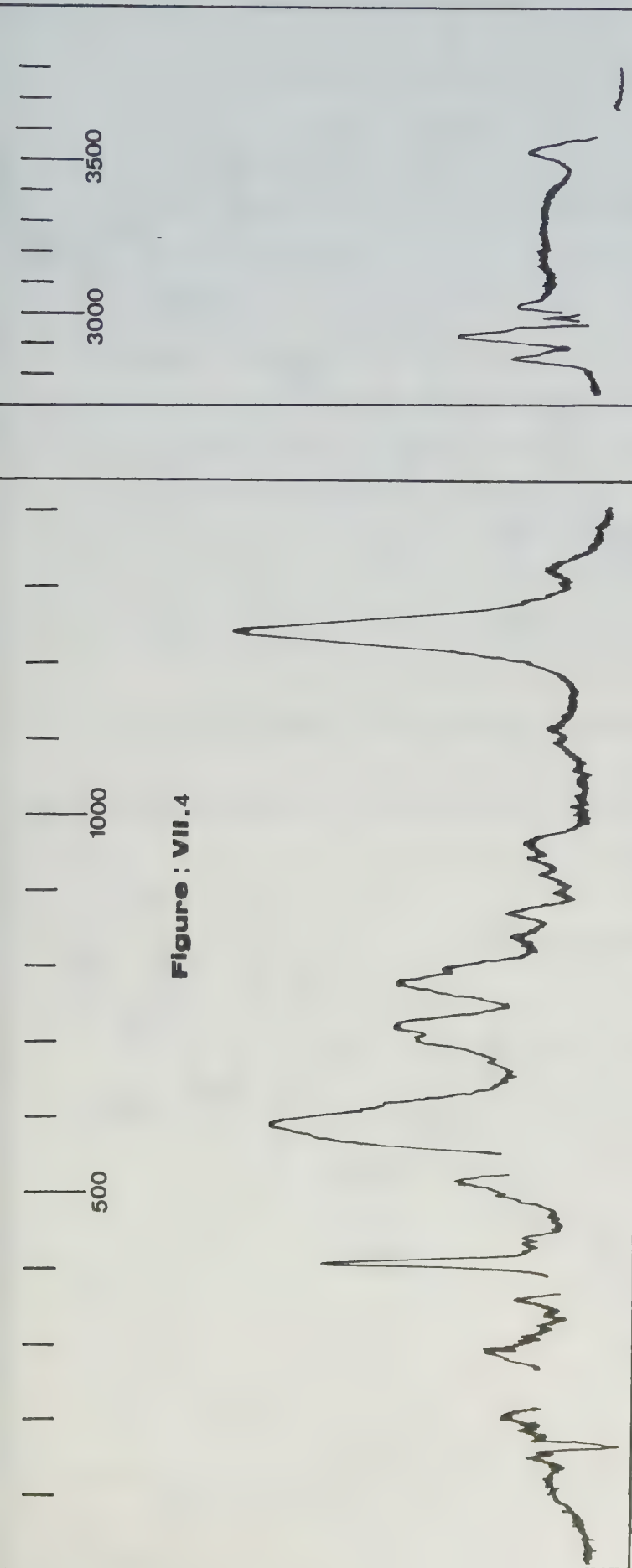
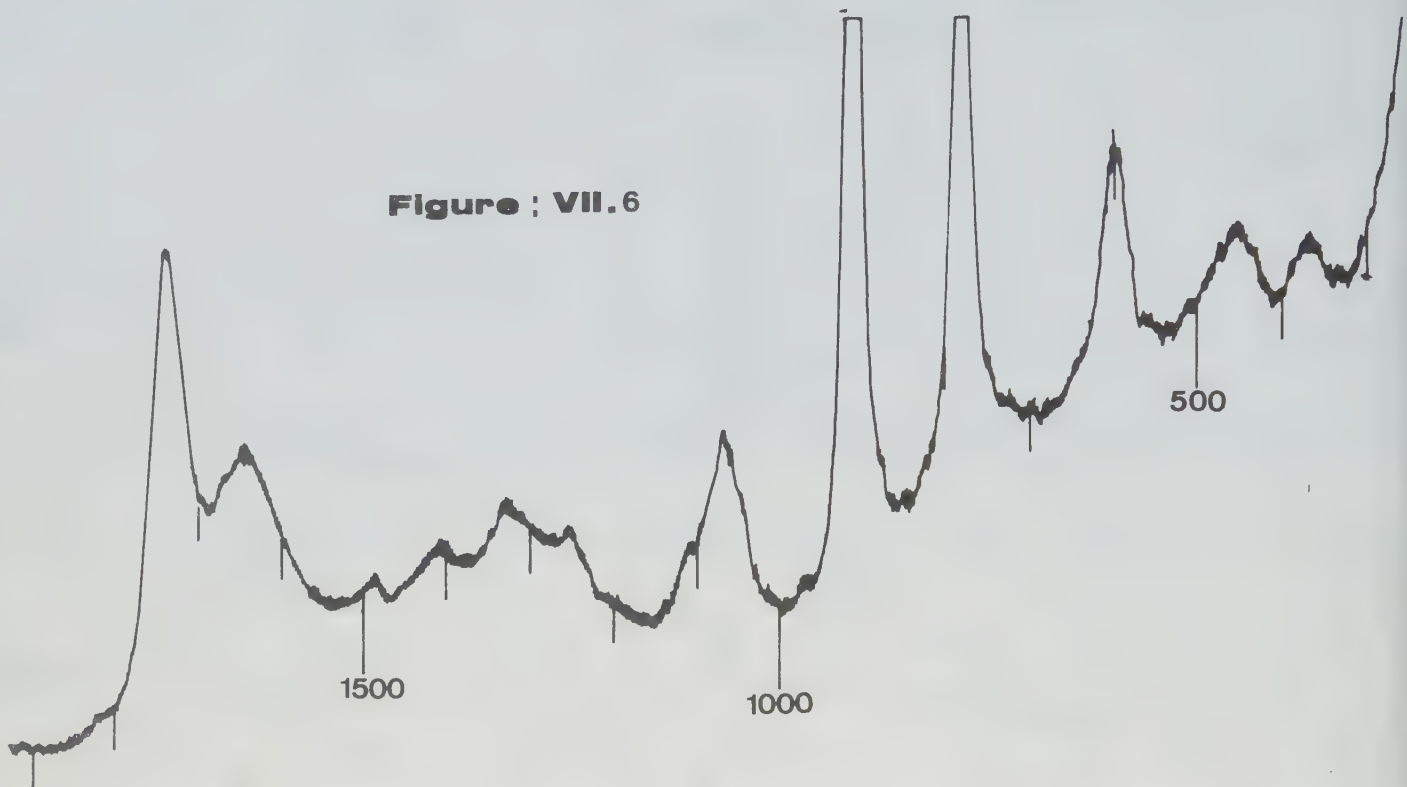
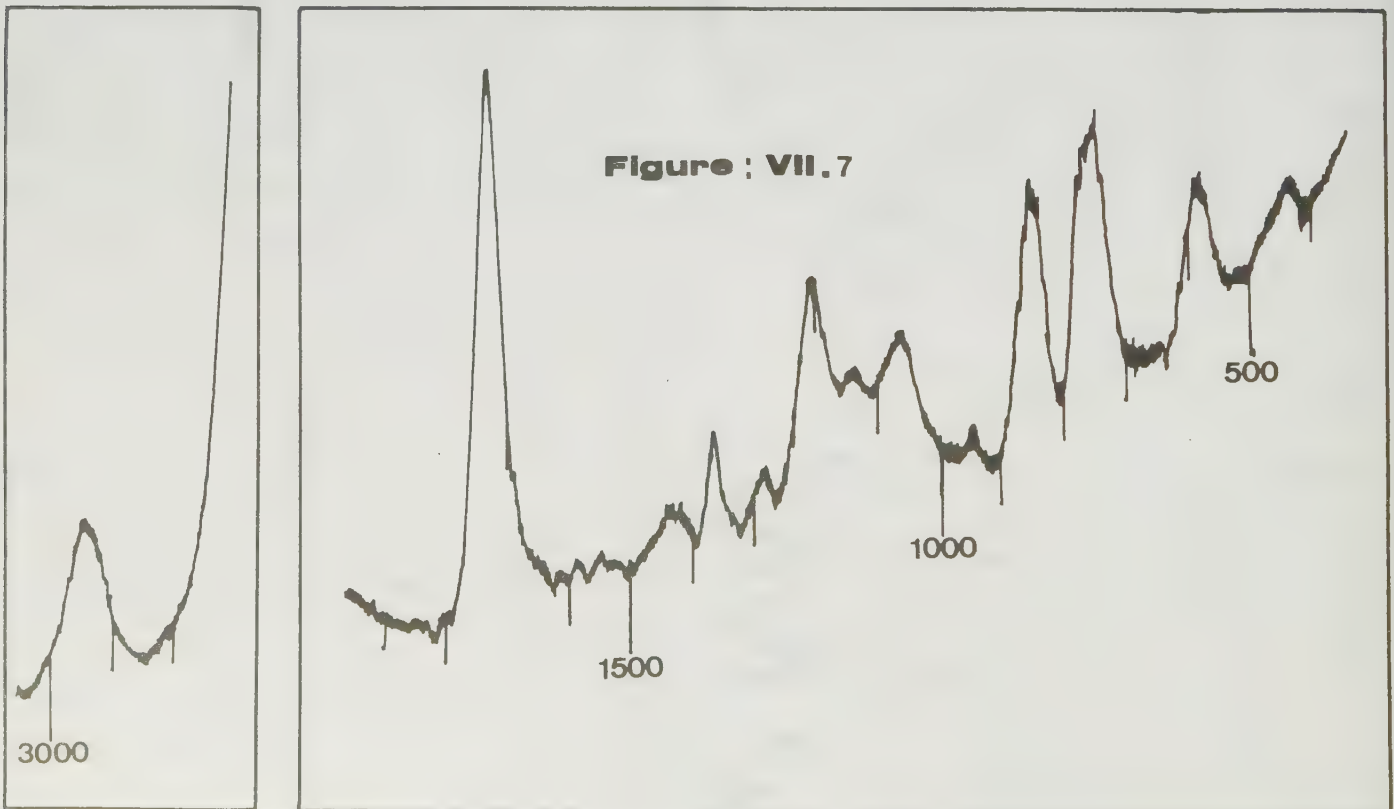


Figure : VII.6**Figure : VII.7**

VII-3 - ATTRIBUTION ET DISCUSSION -

3-1- Attribution du spectre de la molécule libre.

Nous n'avons pas réussi à obtenir l'acide OD à l'état cristallin et donc n'avons pu prendre le spectre du produit deutéré OD à l'état vapeur. Nous considérerons le spectre par régions spectrales. Notre attribution repose sur les résultats du calcul a priori et la projection cartésienne des modes de vibration (cf. tableau VII-8).

Région au-dessus de 1500 cm

Nous attendons quatre bandes dues à ν_{OH} , ν_{CH} , $\nu_{C=O}$ (acide) et $\nu_{C=O}$ (aldéhyde) : nous attribuons ces modes aux bandes situées respectivement à 3510, 2865, 1809 et 1755 cm⁻¹.

Ces modes ne présentent pas de couplages (modes caractéristiques). Il nous semble intéressant de remarquer que ν_{OH} se rapproche davantage de la valeur observée dans l'acide oxalique (3484 cm⁻¹) que dans les acides acétique (3583 cm⁻¹)⁶² ou formique (3570 cm⁻¹)¹⁶⁵.

Les vibrations de valence du groupe aldéhyde ν_{CH} et $\nu_{C=O}$ sont très proches de celles du glyoxal (2844 et 1745 cm⁻¹ respectivement).

Région entre 1000 et 1500 cm⁻¹

Nous attendons dans cette région trois fondamentales auxquelles nous faisons correspondre les bandes situées à 1348, 1305 et 1205 cm⁻¹. Au couplage des modes ν_{C-O} et δ_{COH} observé dans les acides carboxyliques^{72, 73} s'ajoutent un couplage d'une part avec le mode ν_{CC} (observé dans l'acide oxalique) et d'autre part avec le mode δ_{CCH} .

Aucun mode n'est caractéristique dans cette région.

Région entre 500 et 1000 cm⁻¹

Nous attendons trois modes dans le plan et deux hors du plan.

L'analyse rotatoire permet de situer les fréquences des modes hors du plan à 948 et 645 cm⁻¹. En ce qui concerne les modes dans le plan, aucun n'est caractéristique et les bandes correspondantes sont situées à 876, 773 et 599 cm⁻¹.

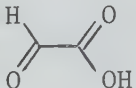
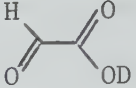
Région au-dessus de 500 cm⁻¹

N'ayant pu observer les bandes d'absorption à l'état vapeur dans cette région, nous ne considérons que les spectres de diffusion.

TABLEAU VII-8

DESCRIPTION DES MODES VIBRATOIRES PAR CLASSE

a - valeur non observée donnée par le calcul
b - valeur non observée transférée de l'acide OH

numéro de la vibration				
	ν (cm ⁻¹)	description	ν (cm ⁻¹)	description
1	3510	ν_{OH}	(2544) ^a	ν_{OD}
2	2865	ν_{CH}	(2865) ^b	ν_{CH}
3	1809	$\nu_{C=O}$ acide	-	$\nu_{C=O}$ acide
4	1755	$\nu_{C=O}$ aldehyde	1736	$\nu_{C=O}$ aldehyde
5	1348	$\delta_{CCH} + \delta_{COH}$	1361	δ_{CCH}
6	1305	$\nu_{C-O} + \nu_{CC} + \delta_{COH}$	1284	$\nu_{C-O} + \delta_{COD} + \nu_{CC}$
7	1205	$\delta_{COH} + \nu_{CO} + \nu_{CC}$	1058	$\delta_{COD} + \nu_{C-O}$
8	876	$\nu_{CC} + \nu_{C-O}$	849	$\nu_{CC} + \nu_{C-O}$
9	773	$\delta_{CC=O}(ac) + \delta_{CC=O}(ald)$	748	$\delta_{CC=O}(ald) + \delta_{CC=O}(ac)$
10	599	$\delta_{OCO}(ac) + \delta_{CC=O}(ald)$	582	$\delta_{OCO}(ac) + \delta_{CC=O}(ac)$
11	365	$\delta_{CC=O}(ald) + \delta_{CC=O}(ac)$	338	$\delta_{CC=O}(ald) + \delta_{CC=O}(ac)$
12	948	$\gamma_{CC} \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ O \end{smallmatrix}$	940	$\gamma_{CC} \begin{smallmatrix} D \\ \diagup \\ O \end{smallmatrix}$
13	645	τ_{C-O}	(590) ^a	τ_{C-O}
14	453	$\gamma_{CC} \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix}$	435	$\gamma_{CC} \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ OD \end{smallmatrix}$
15	(122)	τ_{CC}	(120)	τ_{CC}

Aux deux modes fondamentaux hors du plan, nous attribuons les bandes à 453 et 122 cm^{-1} . Cette dernière n'a pas été observée nous l'avons déduite à partir d'une fréquence de combinaison située à 1070 cm^{-1} . La bande à 365 cm^{-1} observée dans le spectre Raman est attribuée à $\nu_{11}(\text{A}')$.

Le tableau VII-8 regroupe nos résultats et donne la répartition par classe, la numérotation, la valeur des fréquences fondamentales retenues et la description des modes.

3-2- Spectre de vibration de la molécule hydratée en solution.

Nous n'interpréterons pas en détail le spectre de diffusion en solution aqueuse.

L'acide glyoxylique en solution se présente comme un mélange d'acides dioxycétique et formylcarbonique dont résulte un spectre complexe.

Dans la région des carbonyles nous ne voyons qu'une seule bande $\nu_{\text{C=O}}$ à 1746 cm^{-1} en diffusion et 1743 en absorption. Si on considère que seul l'acide dioxycétique est présent, cette bande correspond à $\nu_{\text{C=O}}$ acide associé. Pour l'acide acétique, ν_{CO} du monomère situé à 1799 cm^{-1} à l'état vapeur glisse à 1739 cm^{-1} dans le dimère¹²⁶. Mais cette explication ne contredit pas la présence d'acide formylcarbonique car cette bande $\nu_{\text{C=O}}$ acide associé recouvrirait alors la bande $\nu_{\text{C=O}}$ aldéhyde située au même endroit.

D'autres faits expérimentaux confirment la présence d'acide dioxycétique :

- dans le spectre RMN de la solution aqueuse le signal du proton aldehydique n'apparaît pas⁹⁷.

- le spectre de la formaldéhyde à l'état vapeur comporte les bandes situées à 2874, 2780, 1744, 1504, 1280 et 1167 cm^{-1} ¹³¹; en solution aqueuse par diffusion Raman on voit apparaître des bandes différentes situées à 3087, 3015, 2915, 2840, 1479, 1285, 1055, 909 et 802 cm^{-1} ⁸⁵. Les quatre bandes situées à 1479, 1285, 1055 et 909 apparaissent également dans le trioxyméthylène et le diéthylène glycol⁸⁵.

Nous retrouvons ces bandes dans nos spectres à 1488, 1250, 1070 et 912 cm^{-1} , alors qu'elles sont absentes dans les spectres à l'état vapeur.

La coexistence des deux formes expliquerait la très forte intensité de la bande à 912 cm^{-1} due au recouvrement de ν_8 et ν_{12} de

l'acide formylcarbonique et de la bande à 909 cm^{-1} de la forme aldehyde dihydratée.

Les changements dus à la deutération confirment cette hypothèse ; on voit alors réapparaître ν_8 et ν_{12} respectivement à 940 et 849 cm^{-1} en accord avec leur position dans les spectres à l'état vapeur (compte tenu du déplacement isotopique cf. tableau VII-6).

VII-4 - CONCLUSION -

Nous avons mesuré et interprété les spectres de vibration de l'acide glyoxylique libre et hydraté.

A l'état gazeux l'acide glyoxylique se présente sous la forme d'acide formylcarbonique plan et trans.

En solution, certaines bandes correspondent à l'acide dioxyacétique bien que nous ne puissions démontrer l'absence d'acide formylcarbonique.

C H A P I T R E - VIII -

ETUDE DE L'ION OXALATE ($X = Y = \bar{O}$)

L'ion oxalate suscita l'intérêt de nombreux chercheurs car, si sa structure est plane dans l'acide oxalique (chapitre VI), et dans les sels de lithium⁵⁵ de sodium⁹⁹, de rubidium¹⁴³ à l'état cristallin, le sel de potassium en revanche est particulier : les deux groupements carboxyliques s'y trouveraient dans deux plans parallèles distants de $0,04 \text{ \AA}$ ¹⁵⁶. Pour le sel d'ammonium, par torsion autour de la liaison CC, ces mêmes groupements forment un angle de 28° ^{136, 147}.

Cette série offre donc un matériel de choix pour l'étude de la liaison hydrogène à l'état cristallin.

La molécule libre fit l'objet de nombreux travaux : la symétrie et l'attribution des bandes aux vibrations de l'ion libre furent discutées plusieurs fois. Cependant la plupart de ces études ne portaient pas sur l'ion oxalate simple et en général les données expérimentales fournies étaient insuffisantes pour permettre de bonnes conclusions.

Avant d'entreprendre l'étude du solide nos efforts ont porté sur l'ion libre en solution.

Ce chapitre présente nos résultats.

La première partie analyse les travaux spectroscopiques antérieurs.

Ensuite viennent nos résultats expérimentaux et une attribution des bandes aux vibrations fondamentales de l'ion libre.

Nous en déduisons un champ de force que nous discutons.

Ayant déterminé le spectre de l'ion libre nous donnons l'attribution des bandes dans un monocristal d'oxalate d'ammonium et dans le sel de potassium.

VIII-1 - ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS -

Dès 1936, GUPTA⁷¹ décrit les principales bandes de l'ion en solution aqueuse. ITO⁹¹, puis MURATA¹²⁹ et SCHMELTZ¹⁵² proposent une attribution par analogie avec N_2O_4 (corps isoélectronique), pour un ion plan, mais leurs résultats ne concordent pas.

En 1960 BEGUN et FLETCHER¹⁶ obtinrent de nouveaux résultats expérimentaux sur N_2O_4 qu'HISATSUNE confirme la même année⁸⁶. Cette étude de N_2O_4 les conduisit à reprendre le spectre de l'ion oxalate en solution et ils proposèrent une attribution de C_2O_4 de symétrie V_d (D_{2d}) fin 1963.

Les calculs de fréquence de SCHMELTZ et MURATA dans l'hypothèse d'un ion plan ne sont plus utilisables alors, d'autant plus que parmi les fréquences retenues l'une au moins (1640 cm^{-1}) n'appartient pas à C_2O_4 .

Cette hypothèse de l'ion plan étant infirmée par nos résultats expérimentaux, nous fîmes une analyse par coordonnées normales pour un ion à groupements carboxyliques perpendiculaires. BEGUN et FLETCHER n'étudièrent que les sels de potassium et de césium, nous avons étudié en plus le sel d'ammonium. Ces auteurs signalent $\nu_8 = 761\text{ cm}^{-1}$ comme fondamentale, mais cette bande est absolument invisible sur le spectre Raman reproduit dans leur article, de plus ils ne discutent pas celle à 1596 cm^{-1} dont la présence simultanée en absorption et diffusion permet le choix entre le groupe V_d ou V . Enfin toute l'attribution repose sur la résonance de Fermi entre $2\nu_8 = 1522\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_5 = 1579\text{ cm}^{-1}$ dont ils ne discutent pas la correction.

Nous précisons ces différents points.

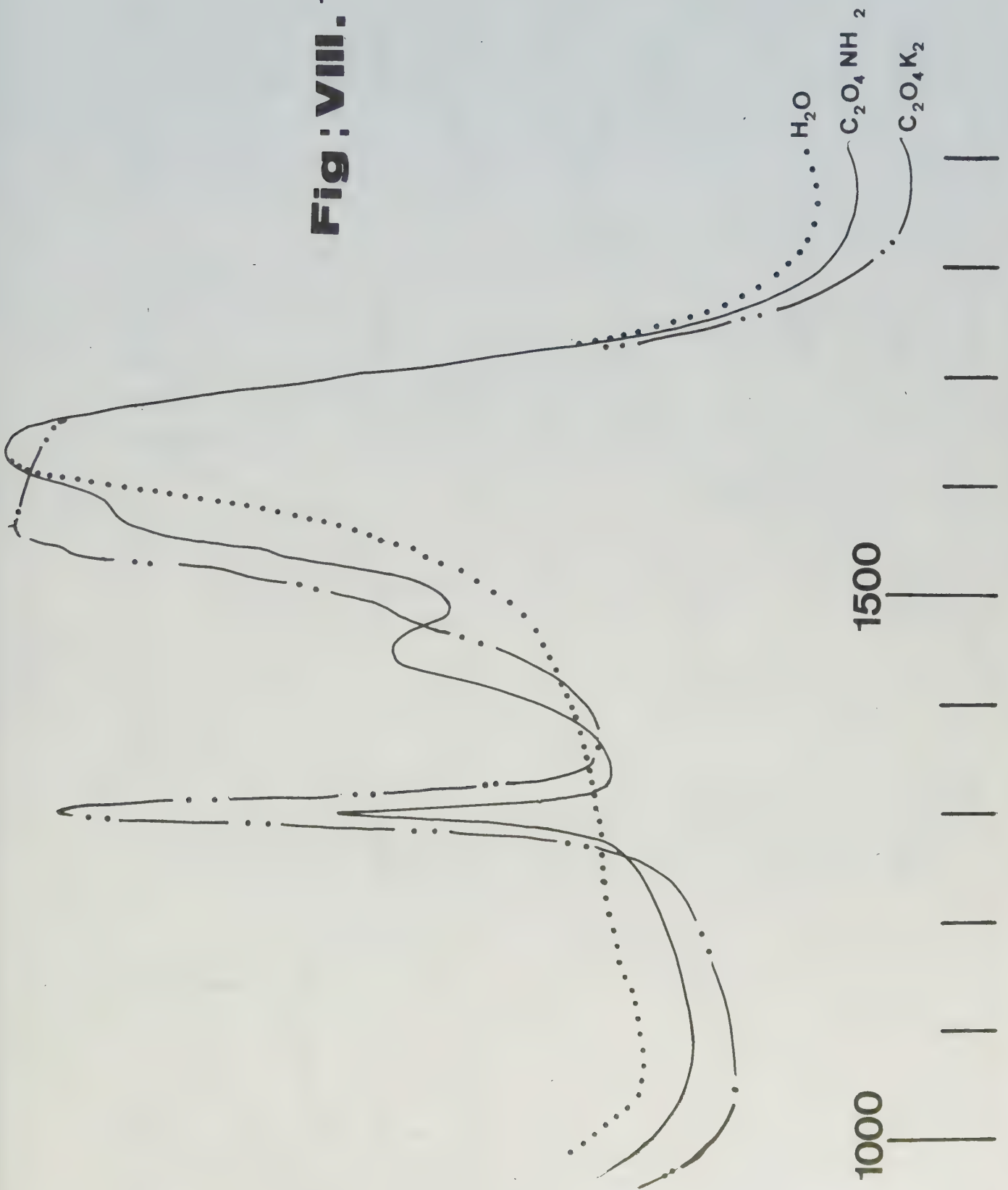
VIII-2-RESULTATS EXPERIMENTAUX -

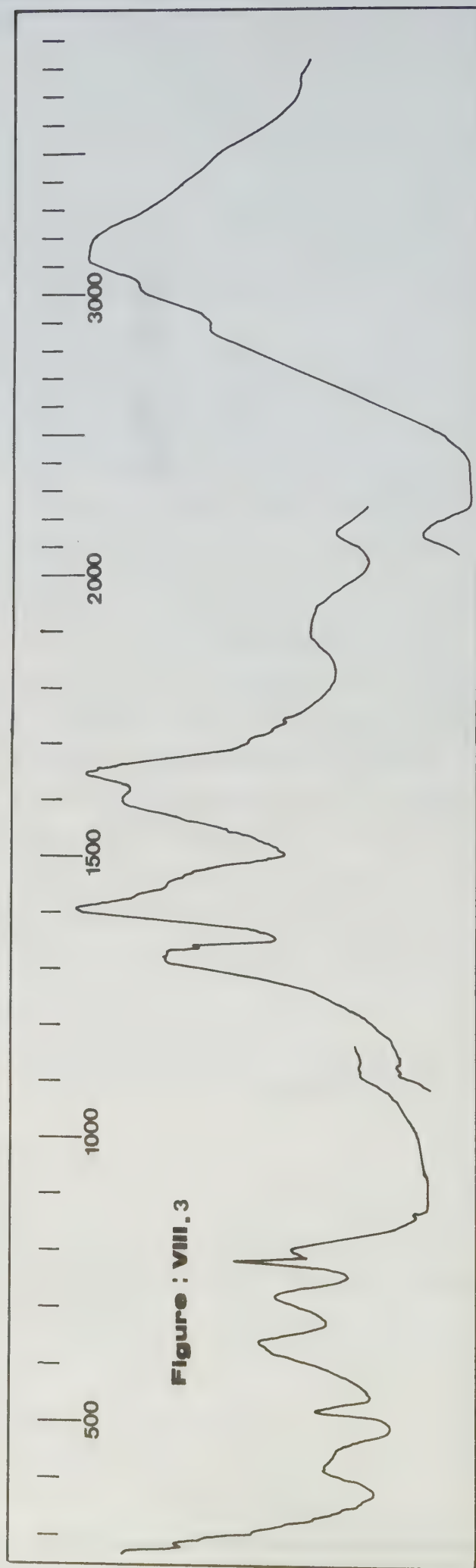
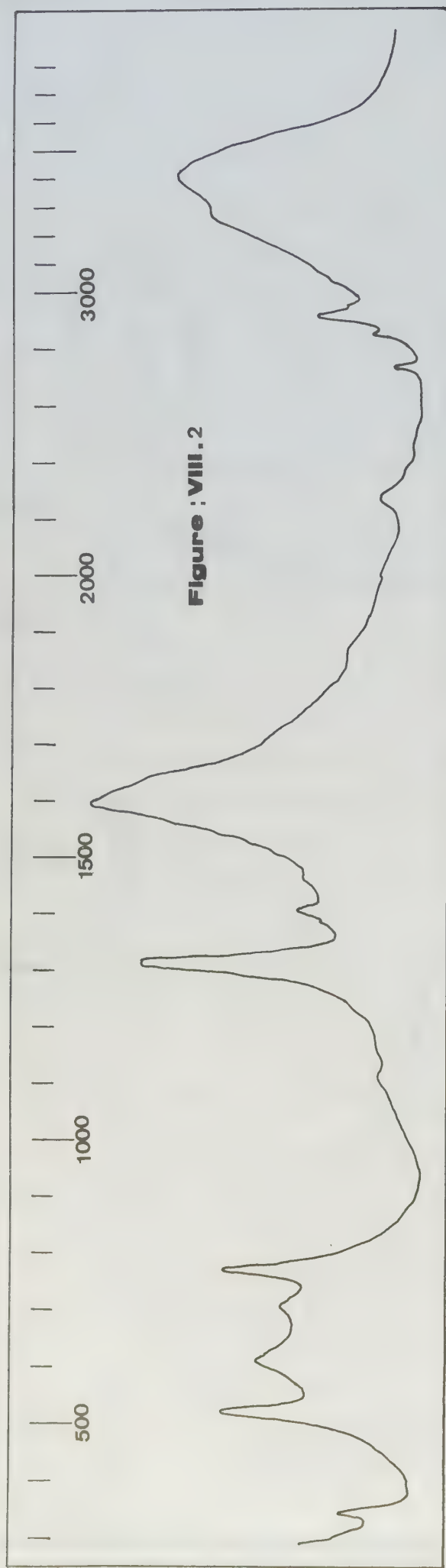
1 - Spectres d'absorption infrarouge

Les produits du commerce (PROLABO) ont été purifiés par cristallisations successives. Les spectres des produits dispersés dans KBr ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 457, ceux des solutions aqueuses à l'aide d'un P.E. 521 dans une cellule à fenêtres en AgCl ($e = 0,02\text{mm}$).

Le tableau VIII-1 regroupe nos résultats ; les spectres obtenus se présentent comme suit :

- Figure VIII-1 : spectre des solutions aqueuses
- Figure VIII-2 : spectre dans KBr de $K_2C_2O_4, H_2O$
- Figure VIII-3 : spectre dans KBr de $(NH_4)_2 C_2O_4, H_2O$

Fig : VIII. 1



2 - Spectres de diffusion Raman

Les spectres furent enregistrés sur plaques photographiques KODAK 103 a0, à l'aide d'un spectrographe BII HUET, avec une largeur de fente de 80μ . L'éclairement du spectrographe a été réalisé suivant la méthode décrite par DONZELOT⁵⁴. L'échantillon (à 30°C) était éclairé par une lampe helicoïdale type Toronto, que fabrique par la Société QUARTZ-LAMPEN. Les clichés obtenus furent enregistrés à l'aide d'un microdensitomètre JOYCE.

Du fait de la faible solubilité du sel d'ammonium les spectres furent difficiles à obtenir, le temps de pose des clichés était de 36 heures. La figure VIII-4 présente le spectre du sel d'ammonium. Le tableau VIII-1, regroupe nos résultats. Pour chiffrer les intensités des raies, nous avons enregistré sur la même plaque que le spectre, une gamme d'intensités optiques à l'aide d'écrans neutres et d'une source lumineuse stable. L'état de polarisation de raies fut confirmé depuis ce travail¹⁷.

Nous retrouvons les mêmes bandes que BEGUN et FLETCHER à trois différences près :

- l'absence dans les clichés de diffusion de la bande située à 760 cm^{-1} en dépit de nombreux essais

- la présence dans les spectres infrarouge des solutions d'une bande à 1450 cm^{-1} très visible dans le spectre de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ et qui pour $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ n'est qu'un épaulement masqué par la bande de l'eau.

- la bande située à 1272 cm^{-1} visible seulement dans le spectre Raman de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ qui peut en admettant 761 comme fondamentale, être interprétée comme une bande de combinaison ce qui confirme le choix de la bande à 524 cm^{-1} comme fondamentale.

Comme ces auteurs, nous n'avons pu mettre en évidence la fréquence à 524 cm^{-1} ailleurs que dans la poudre en absorption, il persiste donc une forte imprécision sur la valeur de cette fréquence.

Remarquons les coïncidences Raman infrarouge des trois bandes à 1310, 1450 et 1575 cm^{-1} .

VIII-3 - ATTRIBUTION -

La présence simultanée des bandes en absorption et diffusion interdit de retenir une symétrie D_{2h} pour $\bar{\text{C}}_2\bar{\text{O}}_4$. Nous n'envisagerons pas

Figure : VIII.4

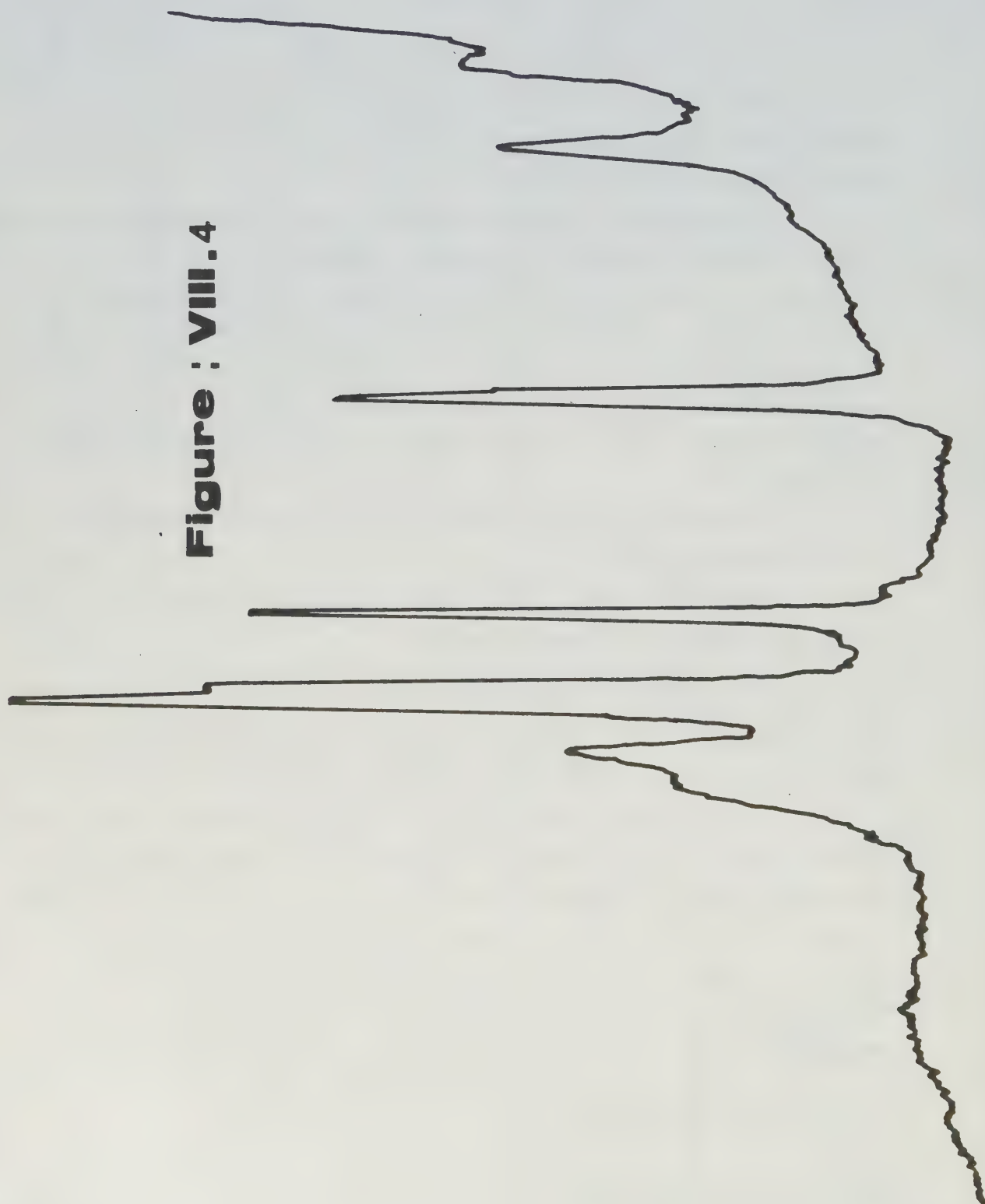


TABLEAU VIII-1

FREQUENCES EXPERIMENTALES

S P E C T R E S I N F R A R O U G E					R A M A N	
					$K_2C_2O_4$	$(NH_4)_2C_2O_4$
$K_2C_2O_4$		$(NH_4)_2C_2O_4$		H_2O	(solution saturée à 28°C).	
poudre	solution	poudre	solution	liquide		
-	-	-	-	-	301 d	301 d
3 53	-	352	-	-	-	-
-	-	419	-	-	-	-
528	-	497	-	-	450 p	450 p
660	-	641	-	-	-	-
767	-	719	-	-	-	-
774	-	779	-	-	-	-
-	-	804	-	-	-	-
-	-	-	-	-	908 p	908 p
-	-	-	-	-	-	1272
<u>1314</u>	<u>1305</u>	<u>1314</u>	<u>1300</u>	-	<u>1310</u> d	<u>1310</u> d
-	-	1397	-	-	-	-
-	(1450)	1427	1450	-	<u>1456</u> d	<u>1456</u> d
-	-	-	-	-	1486 p	1486 p
-	<u>1580</u>	-	<u>1570</u>	-	<u>1581</u> d	<u>1581</u> d
1594	-	-	-	-	-	-
-	-	1603	-	-	-	-
-	1635	1644	1635	1635	1626	1626

Les fréquences soulignées sont actives en infrarouge et en Raman.
(d, dépolarisée ; p, polarisée).

d'avantage une symétrie dans laquelle l'angle dièdre des groupements carboxyliques serait différent de 90° ; alors, groupe D_2 , les douze fondamentales seraient actives en Raman et en infrarouge.

Dans l'hypothèse d'une symétrie D_{2d} , les spectres Raman comportent trois raies polarisées de type A_1 et six dépolarisées réparties en $1B_1 + 2B_2 + 3E$.

L'analyse des mouvements par la théorie des groupes donne la description approximative des modes par classe de symétrie (cf. tableau VIII-3).

TABLEAU VIII-3

NUMEROTATION ET DESCRIPTION DES MODES PAR CLASSE

	numéro	description approximative
Classe A_1		
	1	ν_{C-O}
	2	ν_{CC}
	3	$\begin{pmatrix} \delta_{CCO} \\ \delta_{OCO} \end{pmatrix}$
Classe A_2	-	-
Classe B_1		
	4	τ_{CC}
Classe B_2		
	5	ν_{C-O}
	6	$\begin{pmatrix} \delta_{CCO} \\ \delta_{OCO} \end{pmatrix}$
Classe E		
	7	ν_{CO}
	8	ρ_{CC-O}^O
	9	$\begin{pmatrix} \delta_{CCO} \\ \delta_{OCO} \end{pmatrix}$

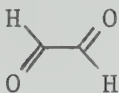
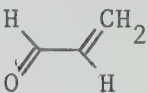
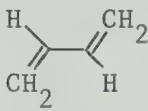
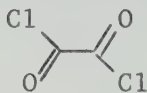
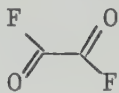
Nous discuterons l'attribution par classe.

Classe A₁

Aux fréquences attendues ν_{C-O} , ν_{C-C} et δ_{CCO} correspondent les bandes situées à 1486, 908 et 450 cm^{-1} actives en diffusion. Ces bandes sont polarisées.

Classe B₁

La bande correspondant à la torsion n'a pas été observée elle est attendue vers 150 cm^{-1} par analogie avec les corps voisins du tableau suivant :

	GLYOXAL	ACROLEINE	BUTADIENE	CHLORURE D'OXALYLE	FLUORURE D'OXALYLE
					
Fréquence de torsion (cm^{-1})	128	157	163	159	127
Référence	77	77	2	78	78

Classe B₂

Dans cette classe se trouvent ν_5 et ν_6 . BEGUN et FLETCHER ont supposé que $\nu_6 = 524 \text{ cm}^{-1}$; on peut en effet s'attendre, à ce que la fréquence antisymétrique soit assez proche de la fréquence symétrique ν_3 trouvée à 450 cm^{-1} . Ces auteurs proposent pour ν_{C-O} la fréquence observée à 1586 perturbée par une résonance de Fermi avec le premier harmonique $2\nu_8$ de la fondamentale $\nu_8 = 760 \text{ cm}^{-1}$.

Nous allons examiner ce point délicat de l'attribution.

Il est en général admis ³⁸, que dans les sels d'acides carboxyliques, ν_{C-O} symétrique se trouve dans la région 1440-1360 cm^{-1} et ν_{C-O} antisymétrique vers 1650-1550 cm^{-1} .

Ici puisque $\nu_1 = 1486$ la règle des intensités est renversée, ce qui s'explique par l'existence de la résonance de Fermi, qui aurait lieu selon BEGUN et FLETCHER entre la fréquence 1450 et la fondamentale 1586 cm^{-1} . A première vue, elle doit se produire entre les niveaux plus voisins 1450 et 1486 cm^{-1} s'il y a lieu.

Le fait que les fréquences 1450 et 1570 cm^{-1} aient été observées dans nos spectres de solution aqueuse du sel d'ammonium infirme a priori la seconde éventualité.

Nous avons calculé les niveaux avant perturbation.

D'après le spectre Raman :

envisageons les deux possibilités

Hypothèse I - les niveaux perturbés sont 1586 et 1456 cm^{-1}

Hypothèse II - les niveaux perturbés sont 1486 et 1456 cm^{-1}

En appliquant la méthode de correction de l'appendice I on obtient :

	Valeurs expérimentales				Valeurs calculées		Clivage	
	ν_+	ν_-	I_+	I_-	ν_+^0	ν_-^0	$ \nu_+^0 - \nu_-^0 $	$ \nu_+^0 - \nu_-^0 $
Hypot. I	1586	1456	45	132	1549	1448	57	125
Hypot. II	1486	1456	201	132	1468	1474	6	30

ce qui donne

	<u>Hypothèse I</u>	<u>Hypothèse II</u>
ν_8	744	737

ayant une bande à 761 dans leur spectre I.R. (malgré la très forte absorption de l'eau à cet endroit), l'hypothèse I semble plus vraisemblable, c'est d'ailleurs celle que ces auteurs ont retenue.

D'après le spectre infrarouge :

Les bandes à 1450 et 1575 cm^{-1} étant présentes dans le spectre du sel d'ammonium, l'hypothèse I se confirme car la fréquence 1486 cm^{-1} de classe A, totalement symétrique est inactive en infrarouge.

Avec les mêmes corrections on obtient :

ν_+	ν_-	I_+	I_-	ν_+^0	ν_-^0
1575	1450	45	74	1527	1497

alors $\nu_8 = 749 \text{ cm}^{-1}$ résultat encore plus voisin du leur.

Signalons que MARIGNAN¹²¹ a indiqué deux bandes situées à 703 et 742 cm^{-1} dans le spectre Raman de poudres.

Vu l'imprécision de nos mesures d'intensité, l'hypothèse I nous semble justifiée, nous pouvons alors inverser le problème et déterminer ν_5 , en admettant la résonance entre $2\nu_8$ et 1586.

$$\text{Alors } \nu_-^0 = 2 \times 761 = 1522$$

$$\nu_+ = 1586$$

$$\nu_- = 1456$$

$$\nu_-^0 = \frac{1586 + 1456}{2} + B = \frac{3042}{2} + B = 1521 + B = 1522$$

$$B = 1 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \nu_+^0 = 1520 \text{ cm}^{-1}$$

L'attribution peut donc se faire dans les deux cas :

Hypothèse I -

La bande à 1586 cm^{-1} est du type B_2 et 761 cm^{-1} sera donc E, puisque $E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$.

En effet si la bande à 761 cm^{-1} était B_2 , son premier harmonique serait $A(B_2 \times B_2 = A_1)$ et ne pourrait pas réagir avec 1586 qui ne se trouve pas dans cette classe.

$$B_2 \text{ comprend donc les fréquences } \begin{cases} \nu_5 = 1520 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_6 = 524 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

La classe E se compose des trois restantes 1310, 760 et 301 cm^{-1} .

Hypothèse II -

Il y a résonance entre les niveaux 1486 et 1450 cm^{-1} la bande à 761 cm^{-1} appartient à B_2 , alors $\nu_6 = 761$ et $\nu_5 = 1586 \text{ cm}^{-1}$.

La classe E sera constituée par les fréquences restantes 1310, 524 et 301 cm^{-1} .

VIII-4 - ANALYSE PAR COORDONNEES NORMALES -

Nous avons choisi une énergie potentielle du type Urey-Bradley simple, sans terme d'interaction entre les r_{C-O} de la forme suivante :

où :

$$2V = V_{U.B} + H_E (\Delta\eta_1^2 + \Delta\eta_2^2) + h \Delta\eta_1 \cdot \Delta\eta_2$$

- V_{UB} est l'énergie potentielle décrite au paragraphe I-5
- $\Delta\eta_1$ et $\Delta\eta_2$ sont les angles de déformation hors du plan de la liaison CC avec les deux plans COO

Nous n'avons pas tenu compte du mouvement de torsion inaccessible par l'expérience.

En ce qui concerne la géométrie, après analyse des nombreux travaux récents, par diffraction des rayons X et des neutrons, (tableau VIII-4 nous avons choisi la géométrie suivante pour l'ion libre :

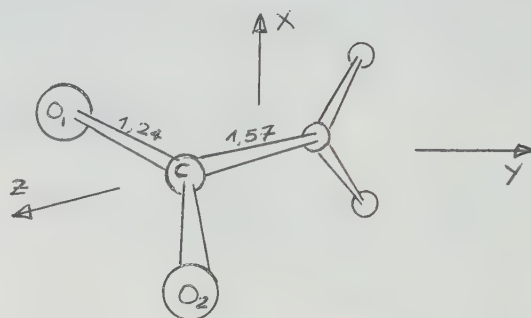
$$R_{C-C} = 1,57 \text{ \AA}$$

$$R_{CO} = 1,24 \text{ \AA}$$

$$\angle CCO = 120^\circ$$

$$\angle COC = 120^\circ$$

$$\text{angle dièdre} = 90^\circ$$



Les constantes de force initiales, sont celles de KAWAI¹⁰⁴. Nous avons effectué de nombreux cycles de raffinement tant sur l'hypothèse I que sur l'hypothèse II, sans jamais obtenir de convergence pour cette dernière que nous éliminons définitivement. L'hypothèse I, elle, aboutit au champ de force que nous donnons dans le tableau VIII-5, avec les fréquences calculées et l'attribution.

VIII-5- DISCUSSION DU CHAMP DE FORCE OBTENU -

L'ensemble des constantes de force obtenues est bien en accord avec les valeurs admises : la valeur de K_{C-O} , intermédiaire entre une double et une simple liaison confirme le schéma $-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ déjà proposé pour chacun des groupements carboxyliques.

$K_{CC} = 1,52 \text{ mdyne/\AA}$ exige une discussion. La valeur admise $K_{CC} = 2,15 \text{ mdyne/\AA}$ se rapporte à une liaison simple C-C de longueur 1,54 Å. Dans le cas de l'ion oxalate cette liaison est anormalement longue $R_{CC} = 1,57 \text{ \AA}$.

La relation de GORDY⁶⁷ donne la constante de force de valence k_{AB} entre deux atomes A et B

$$k_{AB} = \alpha N \left(\frac{\chi_A \chi_B}{r^2} \right)^{0,75} + \beta$$

TABLEAU VIII-4 -

G E O M E T R I E D E L ' I O N O X A L A T E

	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{C}-\text{C} \\ \text{O} \\ \text{(A)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{C}-\text{O} \\ \text{O} \\ \text{(A)} \end{array}$	OCO°	τ	Références
$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1,561 (0,004)	1,26 (0,02)	116,5 -	0	BEAGLEY (1964)
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1,54 (0,04)	1,24 (0,02)	124 -	0	JEFFREY et PARRY (1954)
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1,585 (0,015)	1,243 (0,011)	126,4 (0,7)	0	PEDERSEN (1964)
	1,574 (-)	1,253 (-)	126,3 (-)	0	HODGSON (1969)
	1,570	1,252	125,9	0	SEQUEIRA (1970)
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,58 (0,01)	1,24 (0,02)	129 (2)	28 -	HENDRICKS (1936)
	1,56 (0,02)	1,24 -	125 -	28°	JEFFREY (1952)
	1,569 (0,014)	1,258 (0,014)	126	26,6 (0,4)	ROBERTSON (1965)
	1,58	1,24	125,6	28	PADMANABHAN (1965)
$\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,58 (0,04)	1,271 (0,026)	125,2 (1,5)	0	PEDERSEN (1965)
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1,53	1,20	118	0	GRIFFITH (1943)
$\text{CuK}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,56 1,57	1,29	124	12 24	WISMAMITRA (1962)
$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,58 1,61	1,28 (0,02)	120 (2)	11 15	WISMAMITRA (1962)

- τ est l'angle dièdre formé par les groupements carboxyliques.

- les chiffres entre parenthèse sont les intervalles de confiance donnés par les auteurs.

TABLEAU VIII - 5

CONSTANTES DE FORCE A L'ISSUE DU RAFFINEMENT (en mdyne/Å²)

$$\begin{array}{llll} K_{CC} = 1,52 & H_{CCO} = 0,08 & F_{CCO} = 0,80 & H_E = 0,37 \\ K_{CO} = 6,73 & H_{OCO} = 0,40 & F_{OCO} = 1,98 & h = 0,15 \end{array}$$

ATTRIBUTION DES FREQUENCES FONDAMENTALES

		Exp.	Calc.	
Classe A ₁	ν_1	1486	1489	$\nu_{CO}(95)$
	ν_2	908	891	$\nu_{CC}(30) + \delta_{OCO}(30) + \delta_{CCO}(30)$
	ν_3	450	445	$\delta_{OCO}(40) + \delta_{CCO}(40) + \nu_{CC}(20)$
Classe B ₁	ν_4	-	(150)	torsion (valeur estimée)
Classe B ₂	ν_5	1520	1501	$\nu_{CO}(97)$
	ν_6	524	574	$\delta_{OCO}(30) + \delta_{CCO}(30)$
Classe E	ν_7	1310	1319	$\nu_{CO}(75)$
	ν_8	761	762	$\rho(50) + \delta_{OCO}(20)$
	ν_9	301	280	$\rho(50) + \delta_{OCO}(20)$

dans laquelle :

- χ_A χ_B sont les électronégativités des atomes A et B
- N l'ordre de la liaison A-B
- r la distance AB
- α et β des constantes.

Admettant $\alpha = 1,67$ (valeur de GORDY), calculons β afin de retrouver $k_{CC} = 2,15$ lorsque $r_{CC} = 1,54$ Å, valeur déterminée par SMIMANOUCI¹⁶³ sur un très grand nombre d'alcanes.

Nous prendrons pour ordres de liaison ceux donnés par ORVILLE-THOMAS¹³⁴ :

$r_{C-C}(\text{Å})$	1,34	1,54	1,57
N	2,0	1,1	0,9

- pour électronégativité du carbone $\chi_A = \chi_B = 2,5$ ⁶⁸

On obtient $\beta = -1,65$

Cette formule se vérifie dans le cas des halogénoéthylènes ($r_{CC} = 1,31$ Å ; N = 2,0), nous trouvons $k_{C-C} = 7,60$ alors que SHIMANOUCI¹⁶² donne :

	$K_{C=C}$	
C_2F_4	8,84	
C_2Cl_4	7,01	soit $K_{CC} = 7,48$
C_2Br_4	6,61	

L'accord est satisfaisant puisque nous n'avons pas tenu compte dans cette formule des changements d'électronégativité avec les substituants.

Pour les oxalates (N = 0,9 ; $\chi_A = \chi_B = 2,5$). On trouve $k_{CC} \neq 1,4$ proche de notre constante de convergence (1,52).

Cette valeur de k_{C-C} indique que la liaison $C_{Sp_2} - C_{Sp_2}$ n'a aucun caractère .

VIII-6 - ETUDE DES SPECTRES DU CRISTAL -

Ayant étudié le spectre de la molécule libre, nous pouvons interpréter les spectres de l'ion dans le cristal, nous ne prétendons pas effectuer une analyse aussi poussée que dans le cas de l'acide oxalique car nous ne disposons pas des spectres des monocristaux orientés.

LECOMTE¹¹¹ puis MARIGNAN¹²² ont étudié les spectres des oxalates cristallisés à l'état de poudre par absorption infrarouge et diffusion Raman. Les auteurs concluent à une symétrie voisine de D_{2h} pour l'ion dans le cristal. Leur analyse reposant sur une symétrie D_{2h} de l'ion libre, par analogie avec N_2O_4 , nous estimons nécessaire de la reprendre.

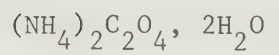
Nous nous limiterons à l'étude des sels d'ammonium et de potassium de structure connue par diffraction des neutrons et des rayons X (cf. tableau VIII-4).

1 - Résultats expérimentaux .

Nous avons obtenu les spectres d'adsorption des poudres, dispersées dans KBr, à l'aide d'un spectromètre PERKIN ELMER 457. Le spectre de diffusion d'un monocristal d'oxalate d'ammonium (fig. VIII-5) a été enregistré à l'aide d'un spectromètre A 250 mis à notre disposition par la Société Générale d'Optique que nous tenons à remercier. La source d'excitation était un Laser Argon ionisé de la Société Spectra-Physics. Nous avons pu obtenir des clichés correspondant à une seule orientation non déterminée du cristal. L'ensemble de nos mesures figure dans le tableau VIII-6., ainsi que l'attribution retenue.

2 - Structure des sels dans le cristal .

Nous ne retenons que les résultats les plus récents que nous donnons dans la figure VIII-6.

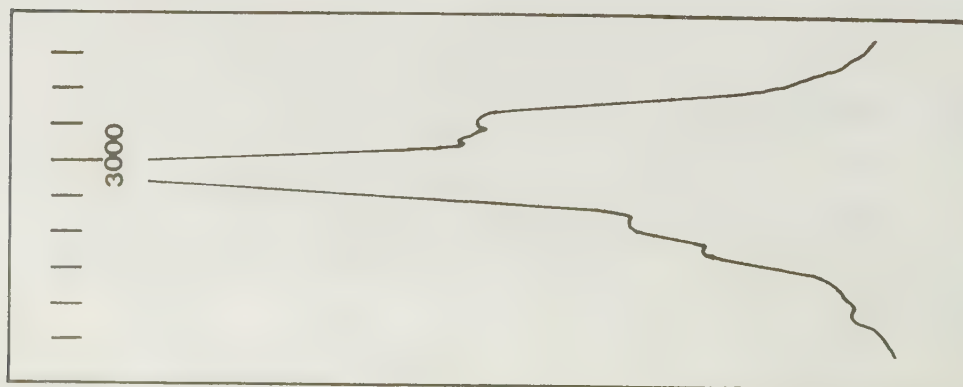
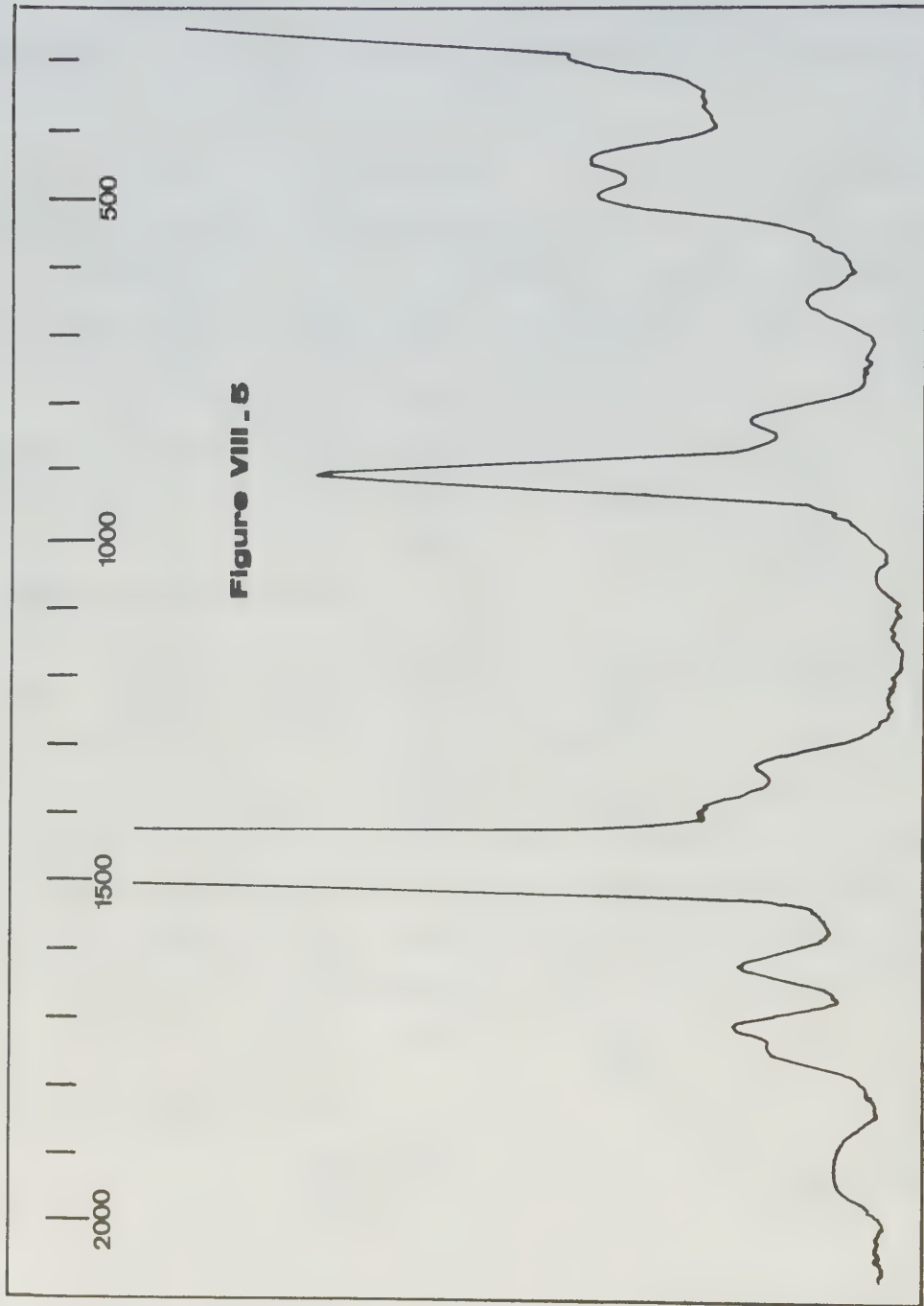


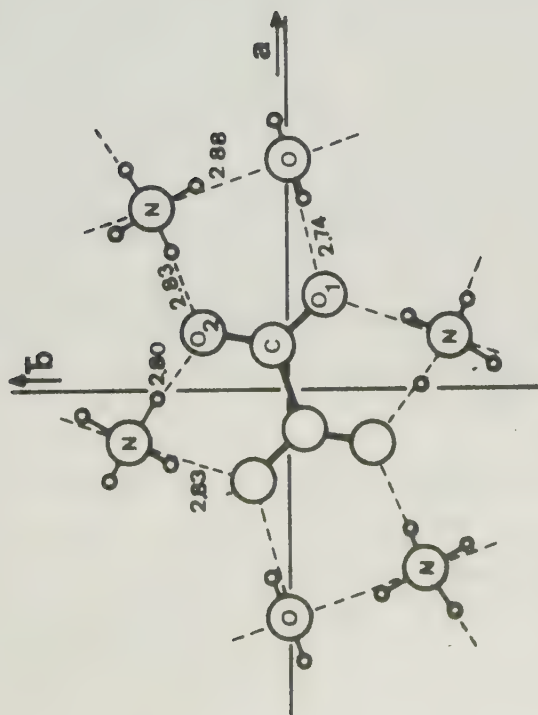
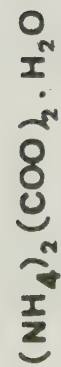
Le cristal appartient au groupe spatial P_{21212} ou D_2^3 . La maille contient deux ions $\bar{C}_2O_4$, quatre ions NH_4^+ et quatre molécules d'eau, distribuées comme l'indique la figure VIII-6., qui donne également les longueurs de liaison intermoléculaires. L'ion NH_4^+ et la molécule d'eau ont un environnement tétraédrique. Chaque oxygène des groupes carboxyliques a un environnement trigonal et s'engage dans deux liaisons hydrogène coplanaires

TABLEAU VIII-6

SPECTRES DE VIBRATION DE L'ION DANS LE CRISTAL ET ATTRIBUTION

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$				$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$			
INFRAROUGE		RAMAN		INFRAROUGE		RAMAN	
poudre dans	KBr	poudre ¹²²	Monocristal	poudre dans	KBr	poudre ¹²²	
			180 $\nu_4 ?$				
352	ν_9		305 ν_9	352	ν_9		
419	ν_3	422	445 ν_3			443	ν_3
497	ν_6		493 ν_6				
				528	ν_6		
641			651	660			
719]	ν_8	703	733]	767]	ν_8		
779]		742	753] ν_8	774]			
804			838				
		879	910 ν_2			875	ν_2
		1066	1060				
		1222					
1314	ν_7		1330 ν_7	1314	ν_7		
1397			1395 $\delta(\text{NH}_4)$				
1427	ν_1	1439	1465 ν_1			1440	ν_1
		1476					
				1594	ν_5		
1603	$\delta(\text{OH}_2)$		1620 $\delta(\text{OH}_2)$			1618	$\delta(\text{OH}_2)$
1644			1745 $\delta(\text{NH}_4)$				
1913			1920				
2162							
2850							
			2910 ν_{NH}				
2994	ν_{NH}		2955 ν_{NH}				
3060	ν_{NH}		3060 ν_{NH}				
3184	ν_{NH}		3205 ν_{NH}				
			3275 $\nu(\text{OH}_2)$				
				3286		3244	
3401	ν_{OH_2}		3445 $\nu(\text{OH}_2)$	3419		3413	

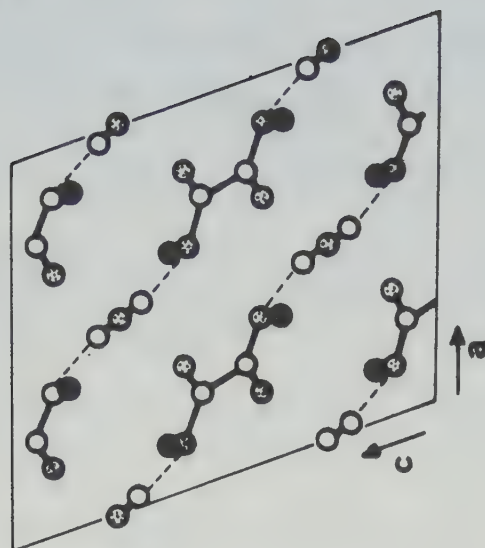




$\text{N}-\text{H}(1) : 0,92 \text{ \AA}$
 $\text{N}-\text{H}(2) : 0,93 \text{ \AA}$
 $\text{N}-\text{H}(3) : 1,07 \text{ \AA}$
 $\text{N}-\text{H}(4) : 0,89 \text{ \AA}$

$\text{O} \cdots \text{O} : 0,92 \text{ \AA}$

$\text{C}-\text{C} : 1,569 \text{ \AA}$
 $\text{C}-\text{O}_1 : 1,252 \text{ \AA}$
 $\text{C}-\text{O}_2 : 1,263 \text{ \AA}$
 $\text{O}_1\text{CO}_2 : 126^\circ$
 $\text{CCO}_2 : 116,5^\circ$
 $\text{CCO}_1 : 117,5^\circ$



$\text{O}-\text{H} \cdots \text{O} : 2,754 \text{ \AA}$
 $\text{OH} : 0,96 \text{ \AA}$

$\text{C}-\text{C} : 1,570 \text{ \AA}$
 $\text{C}-\text{O}_1 : 1,256 \text{ \AA}$
 $\text{C}-\text{O}_2 : 1,249 \text{ \AA}$
 $\text{O}_1\text{CO}_2 : 126^\circ$
 $\text{CCO}_1 : 116,2^\circ$
 $\text{CCO}_2 : 117,8^\circ$

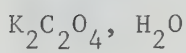
Figure VIII.6

aux liaisons C-O dans les directions situées à 120°. Cette disposition favorable aux liaisons hydrogène entraîne que les orbitales libres des oxygènes de l'ion se dirigent vers les protons soit de l'eau soit de NH_4^+ .

On distingue cinq liaisons hydrogène de trois types différents.

- a) une liaison $\text{N}^+\text{H}\dots\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, de longueur 2,879 Å
- b) trois liaisons $\text{N}^+\text{H}\dots\text{O}$, de longueur 2,803 : 2,830 : 2,833 Å
- c) une liaison $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$, de longueur 2,743 Å

Les deux orbitales libres des atomes d'oxygène des molécules d'eau se dirigent vers les groupes N^+H_4 donneurs de protons ce qui confère au cristal une grande cohésion.



La structure par diffraction des neutrons a été déterminée en 1970 par SEQUIERA¹⁵⁶. Le groupe spatial est $\text{C}_{2/\text{C}}$ ou $\text{C}_{2\text{h}}^6$. La maille contient 4 molécules distribuées comme l'indique la figure VIII-6.

L'ion oxalate n'est pas plan, ayant ses deux groupements $\text{O}_1-\text{C}-\text{O}_2$ dans deux plans parallèles séparés par 0,04 Å.

Ce cristal est le seul exemple connu dans lequel les orbitales libres de l'oxygène de l'eau ne soient pas dirigées vers un cation ou un groupe donneur d'électrons³⁵. Chacune de ces orbitales forme un angle de 75° avec le plan de l'ion oxalate.

3 - Spectres de $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans le cristal.

Comme la cellule unité contient deux molécules, toutes les raies devraient être doubles.

Nous discuterons les raies provenant de l'ion, puis de l'eau et de NH_4^+ .

Etude de l'ion.

L'ion de symétrie $\text{D}_{2\text{d}}$ à l'état libre, subit un abaissement de symétrie dans le cristal, le tableau VIII-7 donne les corrélations entre les groupes de symétrie de l'ion libre, celui du site cristallin (C_2) où se trouve l'ion et le groupe facteur isomorphe du groupe spatial (D_2).

La fréquence observée à 180 cm^{-1} en diffusion pourrait correspondre à ν_4 mais nous ne pouvons l'assurer vu sa position dans la région des fréquences externes.

Etude des vibrations de l'eau et de NH_4^+

L'ion NH_4^+ libre de symétrie Td possède 4 fondamentales :

$$\nu_1 = 3033 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 = 1685 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_3 = 3134 \quad \nu_4 = 1397 \text{ cm}^{-1}$$

Situé en position générale dans le cristal, il ne garde plus sa symétrie, de plus, toutes les liaisons NH engagées des liaisons hydrogènes subiront des déplacements.

Nous ne rappellerons pas les bandes de l'eau libre discutées dans le chapitre VI.

Il existe 5 liaisons hydrogène différentes. Si nous utilisons les courbes données par NAKAMOTO ¹³⁰ (bien que la relation donnée pour une liaison N-H...O ne soit pas exactement applicable pour l'ion (NH_4^+)), nous pouvons prédire la position des bandes perturbées comme suit :

Liaison		OH	NH _I	NH _{II}	NH _{III}	NH _{IV}
$\nu_{\text{X-H} \cdots \text{Y}}$		3210	3096	3106	3115	3155
observée	i.r.			2994	3065	3184
	Ra.	3274	2910	2955	3060	3205

Une deuxième bande de l'eau apparaît moins perturbée en diffusion (bien que très peu intense à 3445 cm^{-1} . Les déformations angulaires de NH_4^+ se situent à 1745 en diffusion pour ν_2 et à 1395 cm^{-1} pour ν_4 .

4 - Spectres de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O .

L'ion occupe une position de symétrie C_i dans la maille unité du groupe spatial C_2/C .

Ni C_i , ni C_{2h} le groupe facteur du groupe spatial n'étant des sous-groupes de D_{2d} , nous ne pouvons pas appliquer la méthode précédente. La maille est à base centrée elle ne constitue pas une cellule unitaire qui doit rester invariante sous les opérations du groupe ponctuel du réseau.

Il nous faudrait construire la première zone de BRILLOUIN de ce réseau. Nous ne ferons pas le dénombrement et nous nous bornerons à décrire les particularités du spectre.

A l'inverse du sel d'ammonium, nous constatons l'alternance d'activité en diffusion et absorption, nous retrouvons toutes les fréquences de la molécule libre du type A_1 en diffusion et celles de type B_1 , B_2 et E en absorption.

Comme dans le sel d'ammonium, ν_8 se dédouble sous l'influence du champ cristallin.

L'absence de certaines raies en diffusion n'est pas significative puisque nous n'avons pas le spectre d'un monocristal, mais celui d'une poudre.

VI - CONCLUSION : STRUCTURE DE L'ION -

La longueur CC à l'état cristallin est anormalement longue (tableau VIII-4), la structure de l'ion libre n'ayant pas été déterminée nous avons pris pour valeur la moyenne des résultats.

Dans la molécule libre, cela peut s'expliquer car la structure éclipsée élimine toute résonance susceptible de diminuer la distance CC ; la liaison C-C n'aurait alors aucun caractère π ce que confirme notre analyse.

Il est admis en général qu'une configuration autour de deux atomes de carbone d'hybridation trigonale est plane. On connaît cependant quelques exceptions, par exemple les molécules de biphenyl ⁷, de benzil ¹⁹ et de diméthyl oxalate ¹⁸⁰.

JEFFREY ⁹⁹ a calculé l'influence des dipôles $\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$ sur la configuration correspondant au minimum de l'énergie potentielle en fonction de l'angle de rotation autour de la liaison centrale. La différence d'énergie électrostatique entre configurations plane et non plane peut se calculer suivant deux modèles :

- I - une charge électronique x_e est attachée à chaque atome d'oxygène
- II- les dipôles sont orientés dans la direction des liaisons C-O et situés à 0,70 Å des atomes de carbone.

Si $x_e = 0,50$ et $\mu_{C-O} = 3,0$ D, il trouve que la configuration à 90° correspond au minimum d'énergie potentielle.

$\Delta U = 2,1$ et $4,0$ kcal/g. ion pour (I) et (II) respectivement.

En l'absence de toutes forces intermoléculaires, la répulsion des atomes d'oxygène est déterminante et l'ion adopte une configuration éclipsée (symétrie D_{2d}).

BROWN et HARCOURT ²⁸ firent l'analyse de molécule A_2B_4 par la méthode des orbitales moléculaires notamment N_2O_4 et $\bar{C}_2\bar{O}_4$. Ils prouvèrent ainsi que la longueur C-C des oxalates doit être plus grande que dans l'éthane et que l'ordre de liaison correspondant est de 0,93. Si cette valeur est satisfaisante, à notre avis il n'y a pas lieu de penser que leurs résultats soient concluants car les fonctions d'onde calculées expliquent la géométrie d'un ion plan comme pour le sel de lithium à l'état cristallin. Ces calculs doivent être repris pour l'ion libre.

Dans le champ cristallin les auteurs expliquent les différentes stétéochimies de l'ion comme dues à un équilibre entre l'effet de répulsion électrostatique d'une part et la délocalisation des électrons π d'autre part. En l'absence de forces intermoléculaires, l'effet de conjugaison l'emporterait et l'ion libre serait plan. Dans le cas du sel d'ammonium cristallin le réseau de liaison hydrogène a un effet supérieur aux forces intramoléculaires et l'ion se tord.

Nos résultats infirment cette explication.

En l'absence de force intermoléculaire, les atomes d'oxygène portent les mêmes charges, les répulsions électriques sont responsables de la configuration éclipsée et de la longueur de liaison. Dans le champ cristallin l'équilibre des charges est rompu, l'ion prend différentes configuration.

C H A P I T R E - IX -

PROPRIETES DES MOLECULES DU TYPE C_2O_2XY : CONCLUSIONS

Nous n'avons obtenu de convergence que dans le cas des halogénures d'oxalyle et de l'ion oxalate. Nous nous limiterons à ces molécules pour discuter la fonction potentielle.

IX-1- CORRELATIONS TROUVEES DANS LES SPECTRES DE VIBRATION -

Parmi les mouvements dans le plan : seuls les modes $\nu_{C=O}$ symétriques et $\nu_{C=O}$ antisymétriques sont caractéristiques. La règle empirique situant la fréquence associée au mode antisymétrique plus haut que celle du mode symétrique n'est pas vérifiée. Dans le cas de molécule de symétrie C_{2h} , ces modes ne sont pas couplés (A_g et B_u). Dans le cas de symétrie C_s , nous avons mis en évidence un couplage insignifiant malgré le fait que les deux modes appartiennent à la même classe A' . Les règles de sélection sont observées quelle que soit la symétrie (C_{2h} ou C_s). Les deux bandes ont sensiblement la même intensité ce qui est en accord avec l'absence de couplage mutuel.

Les modes vibratoires comportant une élongation de la liaison C-C appartiennent, en général, à la classe symétrique. Dans le cas des halogénures d'oxalyle, les modes mettant en jeu l'étirement de la liaison C-X sont surtout ceux de la classe B_u .

Les interactions entre les atomes en cis influencent surtout les modes de déformation angulaire.

En ce qui concerne les mouvements hors du plan : les modes sont caractéristiques.

IX-2 - PROPRIETES DE LA FONCTION POTENTIELLE -

Un champ d'Urey-Bradley simple s'est révélé insuffisant pour obtenir un bon accord entre les fréquences calculées et observées : les différences portaient surtout sur les vibrations de valence C=O et les déformations angulaires planes.

L'introduction de constantes d'interactions conduit à un accord satisfaisant.

Nous discuterons dans ce paragraphe les valeurs de convergence de différentes constantes de force.

$$\underline{K_{C-C}}$$

Nous avons montré que la valeur de K_{CC} calculée pour les oxalates était proche de celle obtenue à partir de la relation de GORDY.

La figure IX-1 représente les valeurs de K_{C-C} et $K_{C=O}$ en fonction de la distance des atomes de carbone pour différentes molécules étudiées dans le même champ de force (U.B) par ABE et SHIMANOUCHI ² : cette relation est linéaire. Notons que l'on obtient une relation non linéaire lorsqu'on exprime les mêmes constantes en fonction de l'ordre de liaison ou lorsqu'on exprime les valeurs diagonales de la matrice d'énergie potentielle dans les coordonnées internes en fonction des distances ou de l'ordre de liaison.

Les points représentatifs des molécules que nous avons étudiées se trouvent sur la même droite et semblent justifier nos résultats.

$$\underline{K_{C=O}}$$

La valeur de cette constante dépend de l'électronégativité des substituants en position α du carbonyle.

Dans la série du phosgène, (COF_2 , $COCl_2$, $COBr_2$), $K_{C=O}$ prend les valeurs respectivement de 12,8, 12,6 et 12,4 mdyne/A.

Dans les halogénures d'acide acétique CH_3COX , $K_{C=O}$ prend des valeurs comprises entre 12,1 et 12,3 mdyne/A.

Dans $ClCOCHCl_2$ $K_{C=O} = 11,0$ mdyne/A, tandis que pour l'acétone l'acétaldehyde et la formaldehyde $K_{C=O}$ prend respectivement les valeurs de 10,3, 10,4 et 10,5 mdyne/A.

Les valeurs que nous avons déterminées sont caractéristiques d'une liaison C=O non conjuguée.

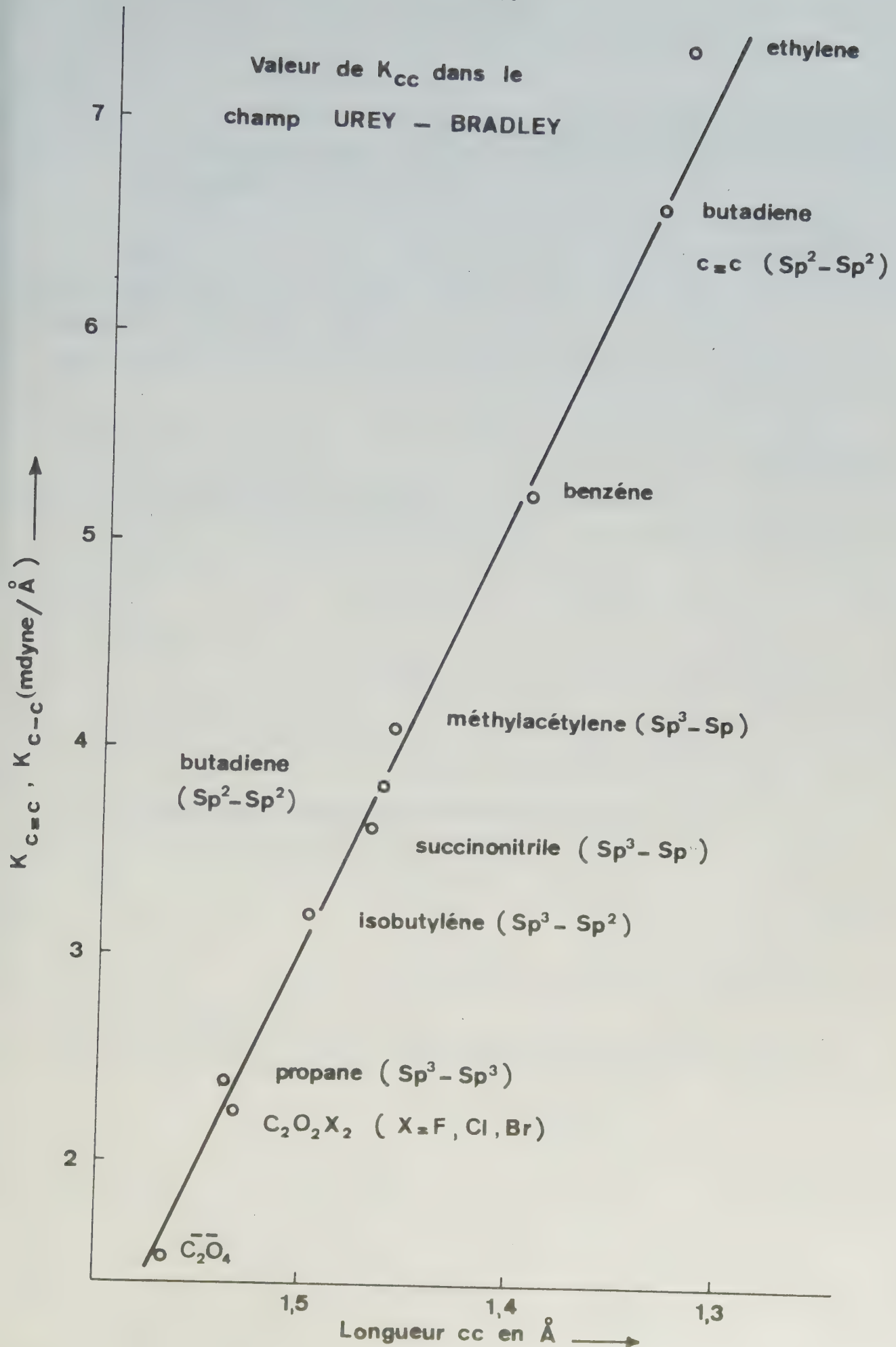


Figure IX.1

Constantes d'interactions :

Nous discuterons les constantes $f_{\text{CO},\text{CO}}$ et $C_{\text{O} \dots \text{X}}$

$$\underline{\underline{f_{\text{CO}_2,\text{CO}}}}$$

Nous avons introduit cette constante pour rendre compte du fait que $\nu_{\text{C=O}}(\text{A}_g)$ et $\nu_{\text{C=O}}(\text{B}_u)$ produisent des bandes voisines mais distinctes. Il faudrait en toute rigueur déterminer $K_{\text{CO}}(\text{A}_g)$ et $K_{\text{CO}}(\text{B}_u)$ à partir des fréquences de chaque classe.

Montrons que ce procédé équivaut à introduire cette constante d'interaction.

Soit F la sous-matrice d'énergie potentielle dans les coordonnées internes :

$$\begin{array}{cc} \Delta r_{\text{CEO}_I} & \Delta r_{\text{CEO}_{II}} \\ \Delta r_{\text{CEO}_I} & \Delta r_{\text{CEO}_{II}} \end{array} \begin{bmatrix} k_{\text{CO}} & f_{\text{CO},\text{CO}} \\ f_{\text{CO},\text{CO}} & k_{\text{CO}} \end{bmatrix}$$

Soit U la matrice de transformation entre les coordonnées internes et les coordonnées internes de symétrie S_{Ag} et S_{Bu}

$$U = \begin{vmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{vmatrix}$$

$\mathcal{F}$ la sous-matrice d'énergie potentielle dans ces nouvelles coordonnées, s'écrit

$$\mathcal{F} = U' F U = \begin{vmatrix} k_{\text{CO}} + f_{\text{CO},\text{CO}} & 0 \\ 0 & k_{\text{CO}} - f_{\text{CO},\text{CO}} \end{vmatrix}$$

D'où

$$\begin{aligned} K_{\text{C=O}}(\text{A}_g) &= k_{\text{CO}} + f_{\text{CO},\text{CO}} \\ K_{\text{C=O}}(\text{B}_u) &= k_{\text{CO}} - f_{\text{CO},\text{CO}} \end{aligned}$$

Lorsque cette constante est nulle $K_{CO}(A_g) = K_{CO}(B_u) = k_{C=O}$: les contraintes cinétiques entraînent un très grand écart entre les fréquences $\nu_{C=O}$ calculées quel que soit k_{CO} .

L'introduction du terme $f_{CO,CO}$ représente le seul moyen à notre disposition pour améliorer l'accord calcul - expérience. Cette constante permet de déterminer une valeur numérique $K_{C=O}$ (dans le champ d'Urey Bradley) telle que

$$K_{C=O} \neq \frac{K_{CO}(A_g) + K_{CO}(B_u)}{2}$$

Cette relation a été vérifiée sur les valeurs $K_{CO}(A_g)$ et $K_{CO}(B_u)$ déterminées par CYVIN¹⁰⁰ pour le glyoxal.

La signification physique de cette constante n'est pas évidente.

C_{O...X}

Les écarts entre les fréquences de déformation angulaire plane calculées et observées ont rendu nécessaire l'introduction de contraintes dynamiques supplémentaires. Les constantes d'interaction $C_{O...X}$ entre les atomes en cis, qui s'ajoutent aux termes de répulsion d'atomes en gem, spécifiques du champ d'Urey Bradley, ont beaucoup amélioré l'accord calcul-expérience.

Les valeurs numériques de convergence $C_{O...F} = 0,23$
 $C_{O...Cl} = + 0,11$; $C_{O...Br} = + 0,11$ mdyne/Å nous semblent en relation avec les forces électrostatiques entre atomes non liés.

Si nous considérons les électronégativités données par ALLRED et ROCHOW⁶,

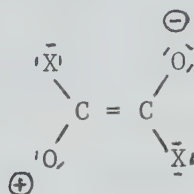
$$\chi_F = 4,10 \quad \chi_O = 3,50 \quad \chi_{Cl} = 2,83 \quad \chi_{Br} = 2,74$$

nous pouvons proposer l'explication suivante :

- dans le cas du fluorure d'oxalyle, par induction, la différence d'électronégativité entre le fluor et l'oxygène augmente, ce qui conduit à une attraction électrostatique des atomes en cis ; $C_{O...F}$ est négatif.
- dans le cas du chlorure ou du bromure, l'effet inductif de l'halogène diminue la différence d'électronégativité entre l'halogène et l'oxygène, il en résulte une répulsion. $C_{O...X}$ est positif.

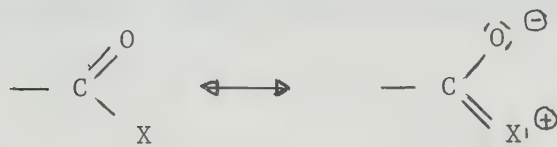
La constante $C_{O...X}$ chiffre l'effet d'induction et l'effet d'interaction électrostatique.

L'effet d'induction, dû aux halogènes, a pour conséquence de diminuer l'importance de la forme



responsable d'une délocalisation des charges très défavorable.

Par contre une mésomérie du type



est favorisée. Cette forme est plus importante dans le cas du chlorure et bromure d'oxalyle que dans celui du fluorure.

IX-3- STRUCTURES MOLECULAIRES ET CARACTERES DE LIAISONS -

Comme nous l'avons décrit précédemment, un champ de force du type Urey-Bradley modifié reproduit les spectres de vibration de façon satisfaisante.

Les valeurs K_{CC} et $K_{C=O}$ de convergence correspondent à celles de liaisons non conjuguées, ce qui est en accord avec les géométries déterminées par différentes méthodes, mais contredit le fait que les molécules d'halogénure d'oxalyle soient planes.

On admet généralement que la conjugaison est le facteur prédominant dans la stabilisation d'une configuration plane. Cela soulève le problème suivant : une ou plusieurs constantes d'interaction caractéristique de liaisons conjuguées n'ont-elles pas été émises ?

ABBE et SHIMANOUCI² ont récemment étudié de façon exhaustive les constantes d'interaction dont l'introduction, dans le champ d'Urey Bradley simple, est nécessaire dans le cas du butadiène. Ils ont conclu que le terme prépondérant est $f_{C=C, C=C}$ (équivalent à notre terme $f_{C=O, C=O}$). La conjugaison se traduit par les valeurs K_{C-C} et $K_{C=C}$ très différentes de celles du propane et de l'éthylène (fig. IX-1).

Ce résultat nous permet de dire que nous avons tenu compte des constantes dominantes.

Les caractéristiques de liaison (longueur, constante de force...) résultent essentiellement de deux effets du substituant X : l'effet de résonance et l'effet d'induction. Comme le montre le tableau suivant, ces deux effets sont contradictoires :

Effet du substituant	R_{C-C}	K_{C-C}	$R_{C=O}$	$K_{C=O}$
inductif				
de résonance				

Les variations indiquées ci-dessus se rapportent à des liaisons C-C et C=O non conjuguées.

Dans le cas des halogénures d'oxalyle nous pensons que les deux effets coexistent avec une légère prédominance de l'effet d'induction.

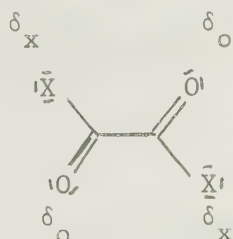
Considérons la figure IX-2 :

- les points notés 1 représentent le cas où les deux effets sont négligeables.
- les points notés 2 représentent celui où l'effet de résonance domine.
- les points 3 celui à dominance de l'effet d'induction.

Dans le cas des halogénures d'oxalyle (point 4), les deux effets s'équilibrent, l'effet d'induction l'emporte légèrement.

L'effet électrostatique des halogénures est un des plus fort connu. Puisqu'il y a équilibre, c'est donc que l'effet de résonance était très important.

La contribution de toutes les formes canoniques que l'on peut écrire se traduit par



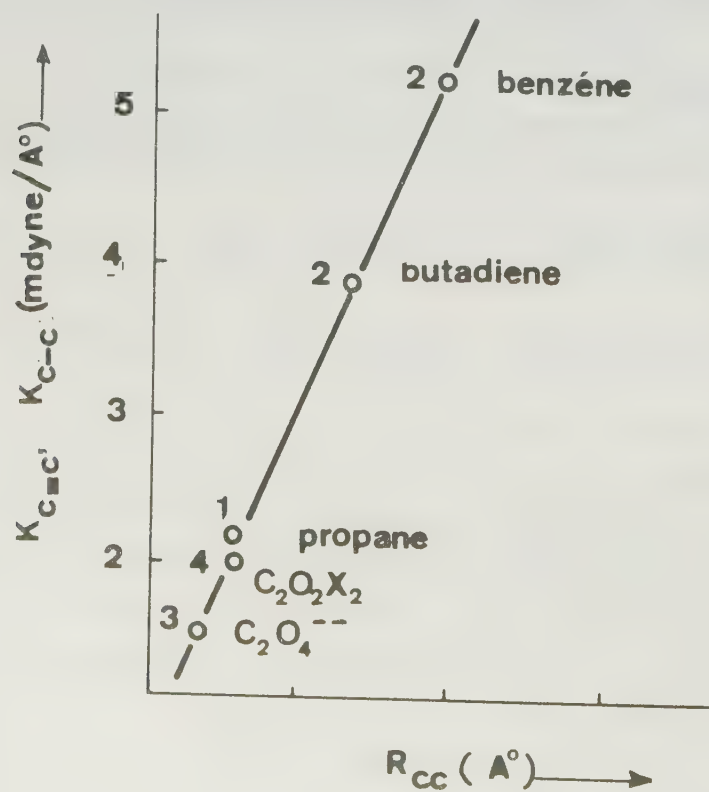
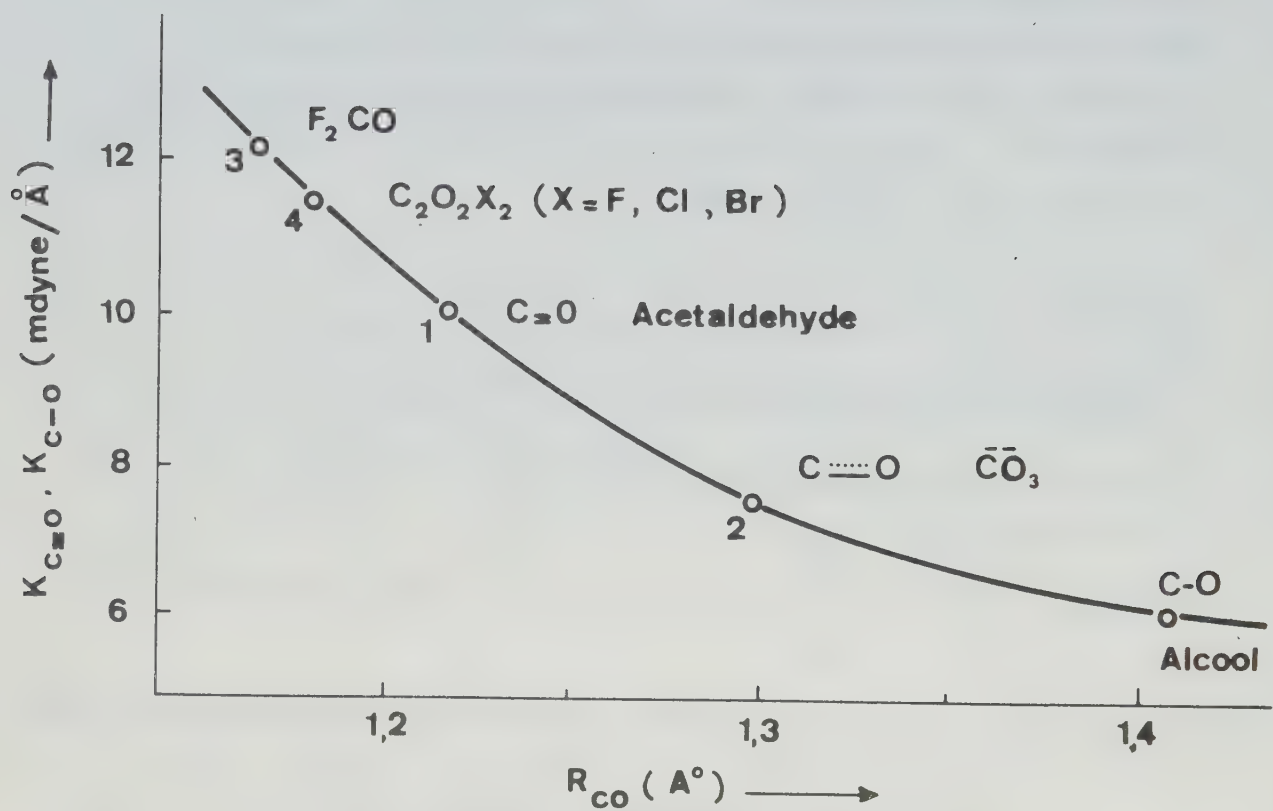


Figure IX.2

δ_X et δ_O étant les charges portées respectivement par X et O.

- dans le cas du fluorure : $\delta_O \neq \delta_F$ entraîne une attraction entre les atomes en cis ($C_{O...F}$ est négatif)

- dans le cas du chlorure et du bromure $\delta_O \approx \delta_{Cl}$ ou δ_{Br} entraîne une répulsion ($C_{O...X}$ est positif).

C H A P I T R E - X -

C O N C L U S I O N

Après avoir rappelé les principes du calcul des fréquences de vibration d'une molécule à partir de la géométrie et de l'énergie potentielle (chapitre I), nous avons exposé en détail la résolution du problème inverse dans le chapitre II : trouver l'énergie potentielle à partir des fréquences expérimentales et de la géométrie.

Le chapitre III analyse les structures existantes et présente nos déductions a priori concernant les activités des modes, les structures rotatoires des bandes de vibration et les propriétés de la fonction potentielle.

Nous analysons ensuite les molécules du type C_2O_2XY l'une après l'autre.

Les spectres de vibration des halogénures d'oxalyle ($X = Y = F, Cl, Br$) avaient déjà été reportés ; sans les redéterminer, nous avons vérifié les attributions en considérant Cl comme un pseudo isotope du fluor. Nous donnons ensuite un champ de force et les attributions pour chaque halogénure (chapitre IV).

Dans le chapitre V, nous traitons du glyoxal ($X = Y = H$). Son spectre de diffusion Raman n'a jamais été observé, aussi avons-nous vérifié l'attribution par la même méthode en déduisant les fréquences de vibration de l'acroléine à partir de celles du butadiène et du glyoxal. L'accord obtenu fournit une vérification globale des fréquences symétriques du glyoxal non observées. Cependant le champ de force déduit n'est pas satisfaisant.

Le chapitre VI est consacré à l'acide oxalique ($X = Y = OH$) Nous avons déterminé expérimentalement le spectre d'absorption de la molécule libre. Nous en donnons l'attribution. Le champ de force obtenu ne reproduit pas correctement ν_{10} . A partir des fréquences de la molécule libre nous montrons les contradictions existantes dans les interprétations des spectres Raman de la molécule dans le cristal, ce qui nous conduit à analyser les bandes de l'eau de cristallisation et à chiffrer les glissements de fréquence dus aux liaisons hydrogène.

La structure de l'acide glyoxylique ($X = H, Y = OH$) n'avait jamais été établie. Nous montrons (chapitre VII) qu'à l'état vapeur, la molécule est plane et trans. En solution, on peut expliquer les spectres en admettant un mélange d'acide formylcarbonique et d'acide dioxycétique.

Dans le chapitre VIII nous montrons que l'ion oxalate libre ($X = Y = \bar{O}$) possède une symétrie D_{2d} . Le champ de force obtenu indique que cette configuration n'est due qu'à des répulsions électrostatiques. Nous donnons ensuite le spectre du monocristal d'oxalate d'ammonium et chiffrons l'effet des liaisons hydrogène sur la position des bandes.

Le chapitre IX présente nos conclusions. Les molécules en $C_2O_2X_2$ étudiées, de structures connues, présentent une contradiction : planes et trans, elles possèdent une liaison C-C centrale anormalement longue. Nous l'expliquons par la coexistence de deux effets :

- l'effet d'induction, le plus important, responsable de la longueur C-C voisine de celle de l'éthane

- l'effet de conjugaison responsable de la planéité de ces molécules.

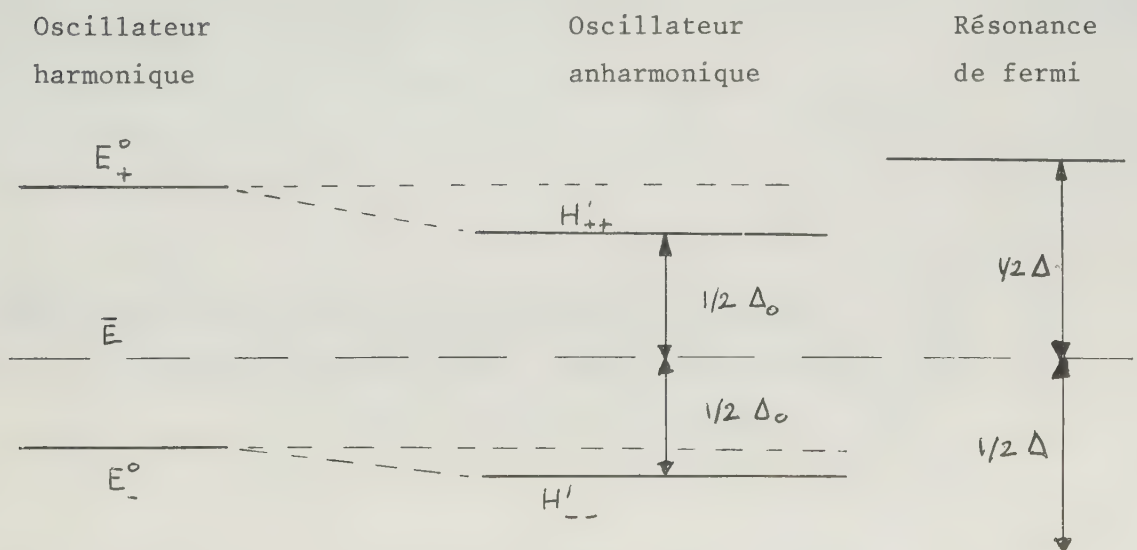
APPENDICE I

RESONANCE DE FERMI .

Le phénomène de résonance de Fermi est fréquent dans les spectres de molécules complexes .Il se traduit par une perturbation mutuelle de deux niveaux de vibration quasi dégénérés de même symétrie.L'interaction est due à la présence de termes anharmoniques H' dans la fonction d'énergie potentielle et a pour effet de coupler les deux fonctions d'onde et de séparer les niveaux d'énergie⁸³ (voir figure). Les niveaux d'énergie perturbés sont donnés par:

$$E_{\pm} = 1/2 \left[(E_+^{\circ} + H'_{++}) + (E_-^{\circ} + H'_{--}) \right] + 1/2 \Delta$$

- E_+° et E_-° étant les niveaux d'énergies haut et bas, quasi dégénérés.
- H'_{++} et H'_{--} sont les intégrales du potentiel anharmonique des fonctions d'onde respectives.
- Δ : la séparation d'énergie entre les niveaux perturbés.



Δ s'exprime par $\Delta = (\Delta_0^2 + 4 W^2)^{1/2}$

$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_0 \text{ étant la séparation entre les niveaux harmoniques non perturbés,} \\ W \text{ étant le coefficient de couplage de Fermi.} \end{array} \right.$

$$W = \langle \psi_+^0 | H' | \psi_-^0 \rangle$$

Les fonctions d'ondes perturbées peuvent s'exprimer comme combinaison linéaires des fonctions d'ondes harmoniques.

$$\psi_+ = S \psi_+^0 + t \psi_-^0$$

$$\psi_- = \pm t \psi_+^0 + S \psi_-^0$$

Le signe supérieur correspond à $W < 0$

Le signe inférieur correspond à $W > 0$

S et t sont donnés par

$$S = [(\Delta + \Delta_0)/2\Delta]^{1/2}$$

$$t = [(\Delta - \Delta_0)/2\Delta]^{1/2}$$

Le rapport des intensités des transitions du niveau origine à E_+ et E_- est :

$$R = \frac{I_+}{I_-} = \frac{S^2 I_+^0 + t^2 I_-^0 \pm 2 S t (I_+^0 \cdot I_-^0)^{1/2}}{t^2 I_+^0 + S^2 I_-^0 \pm 2 S t (I_+^0 \cdot I_-^0)^{1/2}}$$

- I_+^0 et I_-^0 étant les intensités des transitions non perturbées,
- la combinaison des signes dépendant des valeurs de $W \gtrless 0$ et des signes des moments dipolaires de transition.

Expérimentalement, on a accès à R et Δ , nous devons en déduire W, Δ_0 , et $R_0 = I_+^0 / I_-^0$.

En remplaçant dans l'équation donnant R on trouve:

$$R = \left\{ \frac{[\Delta + (\Delta^2 - 4W^2)]^{1/2} R_0^{1/2} \pm [\Delta - (\Delta^2 - 4W^2)]^{1/2} R_0^{1/2}}{\pm [\Delta + (\Delta^2 - 4W^2)]^{1/2} + [\Delta - (\Delta^2 - 4W^2)]^{1/2} R_0^{1/2}} \right\}^2$$

Cette équation est fonction des inconnues R_0 et W et ne peut pas être résolue sans renseignements supplémentaires.

Dans le cas où la résonance de Fermi a lieu entre une fondamentale et une combinaison (ou harmonique) de même symétrie, R_0 est alors nul ou infini, ce qui simplifie l'expression 109, 145 et :

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \frac{\Delta + (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}}{\Delta - (\Delta^2 - 4W^2)^{1/2}}$$

I_1 et I_2 étant les intensités des composants du doublet.

On en déduit que :

$$v_+^0 = \frac{v_+ + v_-}{2} + \frac{v_+ - v_-}{2} \cdot \frac{R - 1}{R - 2}$$

$$v_-^0 = \frac{v_+ + v_-}{2} - \frac{v_+ - v_-}{2} \cdot \frac{R - 1}{R + 1}$$

Expressions qui permettent de calculer v_+^0 et v_-^0 cherchées.

APPENDICE II

FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

Les fonctions thermodynamiques sont calculées à partir des fonctions de partition $Q_{\text{trans.}}$, $Q_{\text{rot.}}$ et $Q_{\text{vibr.}}$.

Ces dernières sont calculées dans l'approximation d'un rotateur rigide et d'un vibreur harmonique sans tenir compte de l'entropie du mélange des isotopes.

Les fréquences fondamentales, figurant dans les tableaux d'attribution pour chaque molécule, ont été considérées comme "fréquences d'ordre zéro".

Le programme "THERMO" écrit par TABACIK effectue tous les calculs nécessaires.

CHLORURE D'OXALYLE

T(degré K)	C_p^O	$(H^O - E_O^O)_p / T$	S_p^O	$-(F^O - E_O^O)_p / T$
100.00	11.67	9.07	59.86	50.80
200.00	17.48	11.91	69.86	57.95
273.16	20.31	13.81	75.75	61.95
298.16	21.07	14.38	77.57	63.18
323.16	21.75	14.93	79.29	64.36
373.16	22.92	15.92	82.50	66.58
473.16	24.75	17.60	88.17	70.56
573.16	26.10	18.97	93.04	74.07
673.16	27.14	20.11	97.32	77.21
773.16	27.94	21.08	101.14	80.06
873.16	28.57	21.90	104.58	82.68

FLUORURE D'OXALYLE

T(degré K)	C_p^O	$(H^O - E_O^O)_p / T$	S_p^O	$-(F^O - E_O^O)_p / T$
100.00	11.06	9.00	57.28	48.28
200.00	15.84	11.27	66.48	55.21
273.16	18.48	12.86	71.82	58.96
298.16	19.24	13.37	73.48	60.11
323.16	19.94	13.85	75.05	61.20
373.16	21.19	14.75	78.01	63.26
473.16	23.24	16.34	83.29	66.95
573.16	24.83	17.69	87.90	70.21
673.16	26.07	18.84	91.99	73.15
773.16	27.04	19.84	95.67	75.83
873.16	27.81	20.71	99.01	78.29

FLUORURE CHLORURE D'OXALYLE

T(degré K)	C_p^O	$(H^O-E_O^O)_p/T$	S_p^O	$-(F^O-E_O^O)_p/T$
100.00	11.56	9.04	60.01	50.97
200.00	16.87	11.72	69.78	58.06
273.16	19.54	13.47	75.45	61.98
298.16	20.28	14.02	77.20	63.18
323.16	20.96	14.53	78.86	64.33
373.16	22.15	15.47	81.96	66.49
473.16	24.05	17.09	87.44	70.35
573.16	25.51	18.44	92.20	73.76
673.16	26.63	19.58	96.39	76.81
773.16	27.52	20.55	100.14	79.59
873.16	28.21	21.39	103.53	82.14

BROMURE D'OXALYLE

T(degré K)	C_p^O	$(H^O-E_O^O)_p/T$	S_p^O	$-(F^O-E_O^O)_p/T$
100.00	13.26	9.82	64.50	54.68
200.00	18.81	13.06	75.57	62.51
273.16	21.33	14.96	81.83	66.87
298.16	21.99	15.52	83.73	68.21
323.16	22.59	16.04	85.52	69.48
373.16	23.63	16.99	88.85	71.86
473.16	25.25	18.58	94.65	76.08
573.16	26.47	19.85	99.61	79.76
673.16	27.42	20.91	103.95	83.04
773.16	28.16	21.80	107.80	86.00
873.16	28.74	22.56	111.26	88.70

GLYOXAL

T(degré K)	C_p^O	$(H^O-E_o^O)_p/T$	S_p^O	$-(F^O-E_o^O)_p/T$
100.00	9.86	8.71	52.26	43.55
200.00	12.00	9.82	59.75	49.93
273.16	13.64	10.62	63.73	53.11
298.16	14.23	10.90	64.95	54.05
323.16	14.81	11.18	66.12	54.94
373.16	15.97	11.74	68.33	56.59
473.16	18.15	12.87	72.38	59.50
573.16	20.05	13.96	76.04	62.07
673.16	21.66	14.99	79.39	64.40
773.16	23.02	15.94	82.48	66.54
873.16	24.16	16.82	85.35	68.53

ACIDE OXALIQUE

T(degré K)	C_p^O	$(H^O-E_o^O)_p/T$	S_p^O	$-(F^O-E_o^O)_p/T$
100.00	10.10	8.78	56.92	48.14
200.00	14.99	10.58	65.31	54.72
273.16	18.71	12.27	70.54	58.27
298.16	19.86	12.86	72.23	59.37
323.16	20.94	13.45	73.88	60.43
373.16	22.93	14.59	77.03	62.44
473.16	26.27	16.72	82.87	66.15
573.16	28.93	18.62	88.16	69.54
673.16	31.03	20.32	92.99	72.67
773.16	32.73	21.82	97.40	75.59
873.16	34.12	23.15	101.47	78.32

ACIDE GLYOXYLIQUE

T(degré K)	C_p^O	$(H^O-E_O^O)_p/T$	S_p^O	$-(F^O-E_O^O)_p/T$
100.00	9.95	8.75	56.58	47.83
200.00	13.29	10.14	64.43	54.30
273.16	16.02	11.35	68.98	57.63
298.16	16.92	11.78	70.43	58.65
323.16	17.79	12.21	71.82	59.61
373.16	19.43	13.07	74.50	61.43
473.16	22.27	14.72	79.45	64.72
573.16	24.57	16.25	83.94	67.69
673.16	26.43	17.63	88.04	70.41
773.16	27.94	18.87	91.80	72.94
873.16	29.19	19.98	95.28	75.30

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - K. ABE,
Communication privée (1969)
- 2 - K. ABE et T. SHIMANOUCI,
Spectrochim. Acta (à paraître)
- 3 - F.R. AHMED et J.W. CRUICKSHANK,
Acta Cryst. 6, 1953, 385
- 4 - J. ALDOUS et I. MILLS,
Spectrochim. Acta 18, 1962, 107
- 5 - P.W. ALLEN et S. SUTTON,
Acta Cryst. 3, 1950, 46
- 6 - A.L. ALLRED et E.G. ROCHOW
J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 1958, 264
- 7 - A. ALMENNINGEN et O. BASTIANSEN
Kgl. Novske Videnskab. Selskabs Skrifter 4, 1958, 1
- 8 - A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN et M. TRATTENBERG,
Acta Chem. Scand. 12, 1958, 122
- 9 - W.J. BALFOUR et G. W. KING,
J. Mol. Spectry 25, 1968, 130
- 10 - W.J. BALFOUR et G.W. KING,
J. Mol. Spectry 25, 1968, 432
- 11 - L. BARDET
Thèse Paris 1952 ; Compt. Rend. 234, 1952, 931
- 12 - L. BARDET et G. FLEURY
Compt. Rend. B 265, 1967, 983
- 13 - L. BARDET, G. FLEURY et A. BOUDET,
Bull. Soc. Chem. (Section locale, réunion du 7/2/69)
- 14 - L. BARDET, G. FLEURY et V. TABACIK
Compt. Rend. (séance du 23/2/70)
- 15 - B. BEAGLEY et R.W. SMALL
Acta Cryst. 17, 1964, 783
- 16 - G.M. BEGUN et W.H. FLETCHER,
Spectrochim. Acta 19, 1963, 1343
J. Mol. Spectry 4, 1960, 388

- 17 - R. BELDIE, M. DAMASCHIN et V.E. SAHINI,
IXe E.C.M.S. Madrid (1967)
- 18 - L.J. BELLAMY et R.J. PACE,
Spectrochim. Acta 19, 1963, 435
- 19 - I. BERNAL,
Nature 200, 1963, 1318
- 20 - R.F. BORKMAN et D.R. KEARNS,
J. Chem. Phys. 46, 1967, 2333
- 21 - S.F. BOYS,
Proc. Roy. Soc. (London) A 201, 1950, 125
- 22 - J.C.D. BRAND,
Trans. Faraday Soc. 50, 1954, 431
- 23 - S. BRATOZ et R. BESNAÏNOU,
J. Chem. Phys. 34, 1961, 1142
- 24 - R. BRILL, C. HERMAN et C. PETERS,
Nature 27, 1939, 1677 ; Ann. Physik 42, 1942, 357
- 25 - S. BRODERSEN,
Pure Appl. Chem. 4, 1962, 27
- 26 - S. BRODERSEN et A. LANGSETH,
Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk. 1, 1956, 1 ; ib. 1, 1958, 1
- 27 - C.J. BROWN et R. SADANAGA,
Acta Cryst. 18, 1965, 158
- 28 - R.D. BROWN et R.D. HARCOURT,
Austral. J. Chem. 16, 1963, 737
- 29 - M.J. BRUTON et L.A. WOODWARD,
Spectrochim. Acta 23A, 1967, 175
- 30 - J. CABANNES et H. RIOLS
Compt. Rend. 198, 1934, 30
- 31 - S. CALIFANO,
Pure Appl. Chem. 18, 1969, 3
- 32 - J. CHAPELLE et A. GALY
Compt. Rend. 236, 1953, 1653
- 33 - E.A. CHERNIAK et C. COSTAIN,
J. Chem. Phys. 45, 1966, 104
- 34 - T. CHIBA,
J. Chem. Phys. 41, 1964, 1352
- 35 - R. CHIDAMBARAM, A. SEQUEIRA et S.K. SIKKA
J. Chem. Phys. 41, 1964, 3616
- 36 - L.W. CLARK,
J. Phys. Chem. 62, 1958, 633
- 37 - A.R.H. COLE, G.M. MOHAY et G.M. OSBORNE
Spectrochim. Acta 23A, 1967, 909
- 38 - N.B. COLTHUP
J. Opt. Soc. Amer. 40, 1950, 397
- 39 - P. COPPENS et T.M. SABINE,
Acta Cryst. B 25, 1969, 2442

- 40 - P. COPPENS, T.M. SABINE, R.G. DELAPLANE et J.A. IBBERS
Acta Cryst. B 25, 1969, 2451
- 41 - P. COPPENS, L. CSONKA et T. WILLOUGHBY
Science 167, 1970, 1126
- 42 - E.J. COREY et R.A. SNEEN
J. Amer. Chem. Soc. 77, 1955, 2505
- 43 - P. COSSEE et J.H. SCHACHTSCHNEIDER
J. Chem. Phys. 44, 1966, 97
- 44 - C. COSTAIN et B.P. STOICHEFF
J. Chem. Phys. 30, 1959, 777
- 45 - COULSON
Valence Clarendon Press, Oxford 1961
- 46 - E.G. COX, M.W. DOUGILL et G.A. JEFFREY
J. Chem. Soc. 1952, 4854
- 47 - B. CRAWFORD et J. OVEREND
J. Mol. Spectry 12, 1964, 307
- 48 - J.C. DECIUS
J. Chem. Phys. 17, 1949, 1315 : ib 45, 1966, 1906
- 49 - J.C. DECIUS et E.B. WILSON
J. Chem. Phys. 19, 1951, 1409
- 50 - R.G. DELAPLANE et J.A. IBBERS
J. Chem. Phys. 45, 1966, 3451
- 51 - R.G. DELAPLANE et J.A. IBBERS
Acta Cryst. B 25, 1969, 2423
- 52 - J.M. DEREPEPE, R. TOUILLAUD et M. VAN MEERSCHE
J. Chim. Phys. 63, 1966, 1265
- 53 - R.S. DEWAR et H. SCHEISING
Tetrahedron 5, 1959, 166
- 54 - P. DONZELOT et J. BARRIOL,
J. Phys. S, 1936, 36
- 55 - M.W. DOUGILL et G.A. JEFFREY
Acta Cryst. 6, 1953, 831
- 56 - D.F. EGGERS et B. CRAWFORD,
J. Chem. Phys. 19, 1951, 554
- 57 - Y. ESCOUFFIER,
Doctorat de Spécialité Mathématique, Montpellier (1966)
- 58 - G. FLEURY,
Compt. Rend. B 268, 1969, 1489
- 59 - G. FLEURY et L. BARDET,
J. Mol. Structure 2, 1968, 67
- 60 - J.M. FREEMAN
J. Mol. Spectry 25, 1968, 101; ibid. 30, 1969, 51
- 61 - F. FUKUSHIMA, H. IWASAKI et Y. SAITO
Acta Cryst. 17, 1964, 1472
- 62 - K. FUKUSHIMA et B.J. ZWOLINSKI
J. Chem. Phys. 50, 1969, 737

- 63 - T. FUKUYAMA, K. KUCHITSU et Y. MORINO
Bull. Chem. Soc. Japan 41, 1968, 3019
- 64 - B.S. GARETT, Oak Ridge National Laboratory
Report n° 1775, 1954, 149
- 65 - W. GIVENS
Oak Ridge National Laboratory, ORNL 1574
- 66 - R. GOLD, J.M. DOWLING et A.G. MEISTER
J. Mol. Spectry 2, 1958, 9
- 67 - W. GORDY
J. Chem. Phys. 14, 1936, 305
- 68 - W. GORDY et W.J. ORNILLE-THOMAS
J. Chem. Phys. 24, 1956, 439
- 69 - R.L. GRIFFITH
J. Chem. Phys. 11, 1943, 449
- 70 - P. GROTH et O. HASSEL
Acta Chem. Scand. 16, 1962, 2311
- 71 - J. GUPTA, Indian J. Phys. 10, 1936, 28
- 72 - D. HADZI et M. PINTAR
Proc. Roy. Soc. A216, 1953, 247
- 73 - D. HADZI et M. PINTAR
Spectrochim. Acta 22, 1958, 162
- 74 - N.S. HAM
Rev. Pure Appl. Chem. (Australia) 11, 1961, 159
- 75 - R.D. HARCOURT
Theor. Chim. Acta 3, 1965, 194
- 76 - R.K. HARRIS
Spectrochim. Acta 20, 1964, 1129
- 77 - W.H. HATCHER et G.W. HOLDEN
Trans. Roy. Soc. Canada 19, 1925, 11
- 78 - J.L. HENCHER et G.W. KING
J. Mol. Spectry 16, 1965, 158 ; ibid 16, 1965, 168
- 79 - J.L. HENCHER et G.W. KING
J. Mol. Spectry 26, 1968, 384
- 80 - B. HENDRICKS et T. JEFFERSON
J. Chem. Phys. 4, 1936, 102
- 81 - T. HENSHALL
J. Chem. Educ. 43, 1966, 600
- 82 - T. HENSHALL
J. Mol. Structure 1, 1967, 172
- 83 - G. HERZBERG
Infrared and Raman Spectra, Van Nostrand, 1964
- 84 - G. HERZBERG et B.P. STOICHEFF
Nature 175, 1955, 79
- 85 - J.M. HIBBEN
J. Amer. Chem. Soc. 53, 1931, 2418

- 86 - I.C. HISATSUNE et J.P. DEVLIN
J. Chem. Phys. 33, 1960, 714
- 87 - K.E. HJOORTAS
Acta Chem. Scand. 21, 1967, 1380
- 88 - D.J. HOGSON et J.A. IBERS
Acta Cryst. B25, 1969, 469
- 89 - M. HORAK et O. EXNER
Chem. listy 52, 1958, 1451
- 90 - A.S. HOUSEHOLDER
Theory of matrices, Blaisdell Pub. Cy, New-York 1964
- 91 - K. ITO et H.J. BERNSTEIN
Can. J. Chem. 34, 1956, 170
- 92 - J. ITOH
J. Chem. Phys. 21, 1953, 1895
- 93 - J. ITOH
Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ. 14, 1957, 1
- 94 - F. IWASAKI
Acta Cryst. 23, 1964, 64
- 95 - F. IWASAKI et Y. SATO
Acta Cryst. 23, 1967, 56
- 96 - C.J. JACOBI et J. REINE
Angew. Math. M, 1846, 30
- 97 - R. JACQUIER
Communication Privée (1970)
- 98 - C.A. JEFFREY et G.S. PARRY
J. Chem. Soc. 1952, 4864
- 99 - G.A. JEFFREY et G.S. PARRY
J. Amer. Chem. Soc. 76, 1954, 5283
- 100 - H.J. JENSEN, G. HAGEN et S.J. CYVIN
J. Mol. Structure 4, 1969, 51
- 101 - L.H. JONES
J. Mol. Spectry 5, 1960, 133
J. Chem. Phys. 36, 1962, 2375
- 102 - Y. KANDA, R. SHIMADA, H. SHIMADA, H. KASEDA et T. MATSUMURA
Proc. Int. Symp. Mol. Struct., Tokyo 1962
- 103 - A. KASTLER
Compt. Rend. 219, 1944, 167
- 104 - K. KAWAI et H. MURATA
J. Chem. Soc. Japan, 81, 1960, 995
- 104 a - G.W. KING
J. Chem. Soc. 1957, 5054
- 105 - V. KORSHAK et S.V. ROGOZHIN
Izvest. Sibirsk. Otdel. Akad. Nauk, Ser. khim. Nauk 1952, 531
- 106 - K. KUCHITSU
Communication privée (1969)

- 107 - K. KUCHITSU, T. FUKUYAMA et Y. MORINO
J. Mol. Structure 1, 1968, 463
- 108 - J.A. LADD, W.J. ORVILLE-THOMAS et W.C. COX
Spectrochim. Acta 20, 1964, 1771
- 109 - A. LANGSETH et R. LORD
Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. Phys. Medd. 16, 1938, 3
- 110 - G. LAPIDUS, D. BARTON et P.E. YANKWICH
J. Phys. Chem. 68, 1964, 1863 ; ibid. 70, 1966, 407
ibid. 70, 1966, 1575 ; ibid. 70, 1966, 3135
- 111 - J. LECOMTE
Bull. Soc. Chim. 9, 1942, 548
- 112 - K. LEVENBERG
Quart. Appl. Math. 2, 1944, 164
- 113 - J.W. LINNET, D.F. HEATH et P.J. WEATLEY
Trans. Faraday Soc. 45, 1949, 832
- 114 - E. LIPPINCOT et R. SCHROEDER
J. Chem. Phys. 23, 1955, 1099
- 115 - P.O. LOWDIN
Adv. Chem. Phys. 2, 1959, 270
J. Math. Phys. 3, 1962, 969
- 116 - J. LUVALLE et V. SCHOMAKER
Acta Cryst. 3, 1950, 46
- 117 - D.E. MANN, L. FANO, W.F. CAHILL et T. SHIMANOUCI
J. Chem. Phys. 22, 1954, 764
- 118 - D.E. MANN, T. SHIMANOUCI, J.H. MEAL et L. FANO
J. Chem. Phys. 27, 1957, 43
- 119 - D.J. MARAIS et N. SHEPPARD
Tetrahedron 17, 1962, 163
- 119 bis Y. MARECHAL et A. WITKOWSKI
J. Chim. Phys. 65, 1968, 1279
J. Chem. Phys. 48, 1968, 3697
- 120 - M. MARGOTIN-MACLOU
J. Phys. Rad. 21, 1960, 634
- 121 - R. MARIGNAN
Bull. Soc. Chim. 15, 1948, 350 ; ibid M68, 1948, 351
- 122 - R. MARIGNAN
Thèse Paris 1947
- 123 - G. MARTIN et T. PARKINGTON
J. Chem. Soc. 1936, 1178
- 124 - I.M. MILLS
Spectrochim. Acta 19, 1963, 1585
- 125 - T. MIYAZAWA
J. Mol. Spectry 15, 1965, 308
- 126 - T. MIYAZAWA et K.S. PITZER
J. Chem. Phys. 30, 1959, 1076
- 127 - F.E. MORRIS et W. ORVILLE-THOMAS
J. Mol. Spectry 6, 1961, 572

- 128 - R.S. MULLIKEN
Tetrahedron 6, 1959, 68
- 129 - H. MURATA et K. KAWAI
J. Chem. Phys. 25, 1956, 589
- 130 - K. NAKAMOTO, M. MARGOSHE et R. RUNDLE
J. Amer. Chem. Soc. 77, 1955, 6480
- 131 - H.H. NIELSEN
Phys. Rev. 46, 1934, 117
- 132 - R.K. NESBET
J. Chem. Phys. 43, 1965, 311
- 133 - W.A. NOYES et D.E. WOBBE
J. Amer. Chem. Soc. 48, 1926, 1882
- 134 - W.J. ORVILLE-THOMAS
Structure of Small Molecules, Amsterdam, 1966
- 135 - J. OVEREND et J.R. SCHERER
J. Chem. Phys. 32, 1960, 1289 ; ibid. 32, 1960, 1296
- 136 - V.M. PADMANABHAN et S. SRIKANTA
Acta Cryst. 18, 1965, 567
- 137 - J. PALDUS et D.A. RAMSAY
Canad. J. Phys. 45, 1967, 1389
- 138 - D. PAPOUSEK et J. PLIVA
Coll. Czech. Chem. Comm. 28, 1963, 755
- 139 - B. PEDERSEN
Acta Chem. Scand. 18, 1964, 1635
- 140 - B. PEDERSEN,
J. Chem. Phys. 41, 1964, 122
- 141 - B. PEDERSEN
Acta Chem. Scand. 19, 1965, 1815
- 142 - H.J. PRASK et H. BOUTIN
J. Chem. Phys. 45, 1966, 699
- 143 - G.E. PRINGLE
Acta Cryst. 7, 1954, 716
- 144 - P. PULAY et F. TOROK
Acta Chem. Hungar 53, 1967, 359
- 145 - C.N. RAO et R. VENKATARAGHAVAN
Spectrochim. Acta 18, 1962, 273
- 146 - O. REDLICH
Z. Phys. Chem. B28, 1935, 371
- 147 - J.H. ROBERTSON
Acta Cryst. 18, 1965, 410 ; ibid. 18, 1965, 417
- 148 - G. ROUSSY et J. DEMAISON
J. Chim. Phys. 64, 1967, 1801
- 149 - J.H. RUTH et R.J. PHILIPPE
J. Chem. Phys. 41, 1964, 1492
- 150 - T.M. SABINE, G.W. COX et B.M. CRAVEN
Acta Cryst. B25, 1969, 2437

- 151 - J.H. SCHACHTSCHNEIDER
Shell Report n° 231-64
- 152 - M.J. SCHMELZ, T. MIYAZAWA, S. MIZUSHIMA, T.J. LANE et J.V. QUAGLIANO
Spectrochim. Acta 9, 1957, 51
- 153 - J.R. SCHERER et J. OVEREND
J. Chem. Phys. 33, 1960, 6
- 154 - R.H. SCHWENDEMAN
J. Mol. Spectry 6, 1961, 301
- 155 - L. SEIDEL
Abkandl. Akad. Wiss. Munchen, Math. Phys. Kl. 11, 1874, 81
- 156 - A. SEQUEIRA, S. SRIKANTA et R. CHIDAMBARAM
Acta Cryst. B26, 1970, 77
- 157 - W.A. SETH-PAUL et H. DE MEYER
J. Mol. Structure 3, 1969, 11
- 158 - S. SHIBATA et M. KIMURA
Bull. Chem. Soc. Japan 27, 1954, 485
- 159 - H. SHIMADA, R. SHIMADA et Y. KANDA
Spectrochim. Acta 23A, 1967, 2821
- 160 - H. SHIMADA, R. SHIMADA et Y. KANDA
Bull. Chem. Soc. Japan 41, 1968, 1289
- 161 - T. SHIMANOUTI
J. Chem. Phys. 17, 1949, 848 , Ibid 17, 1949, 245
- 162 - T. SHIMANOUCI
J. Chem. Phys. 27, 1957, 49
- 163 - T. SHIMANOUCI
Pure Appl. Chem. 7, 1963, 131
- 164 - R.G. SNYDER et J.H. SCHACHTSCHNEIDER
Spectrochim. Acta 19, 1963, 85
- 165 - H. SUSI et J.R. SCHERER
Spectrochim. Acta 25A, 1969, 1243
- 166 - L.M. SVERDLOV et TARASOVA
Optics and Spectroscopy IX, 1960, 159
- 167 - V. TABACIK
These Acad. Sci. Tchechoslv. Prague 1963
- 168 - V. TABACIK et G. FLEURY
J. Md. Structure 4, 1969, 117
- 169 - V. TABACIK et G. FLEURY
J. Chim. Phys. 66, 1969, 804
- 170 - V. TABACIK, G. FLEURY, R. JACQUIER et L. BARDET
J. Chim. Phys. 65, 1968, 1441
- 171 - V. TABACIK et V. PELLEGRIN
Brevet C.N.R.S. 1969
- 172 - W.J. TAYLOR
J. Chem. Phys. 22, 1954, 1780
- 173 - H.W. THOMPSON
Trans. Faraday Soc. 36, 1940, 988
J. Chem. Phys. 47, 1967, 3407

- 174 - J. TROTTER
Acta Cryst. 14, 1961, 1135
- 175 - H.C. UREY et C.A. BRADLEY
Phys. Rev. 38, 1934, 1964
- 176 - M.A. VISWAMITRA
J. Chem. Phys. 17, 1962, 1408
Z. Krist. 117, 1962, 437
- 177 - R. WAGNER, J. FINE, W. SIMMONS et J.H. GOLDSTEIN
J. Chem. Phys. 26, 1957, 634
- 178 - A. WEIL
Compt. Rend. 238, 1954, 576
- 179 - P.A. WHITE et R. BROWN
Math. of Computation 1964, 457
- 180 - J.K. WILMSHURST et J.F. HORWOOD
J. Mol. Spectry 21, 1966, 48
- 181 - E.B. WILSON
J. Chem. Phys. 7, 1939, 1047
Molecular Vibrations, Mc Graw Hill, N.Y. 1955

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le

Le Doyen de la Faculté
des Sciences.

